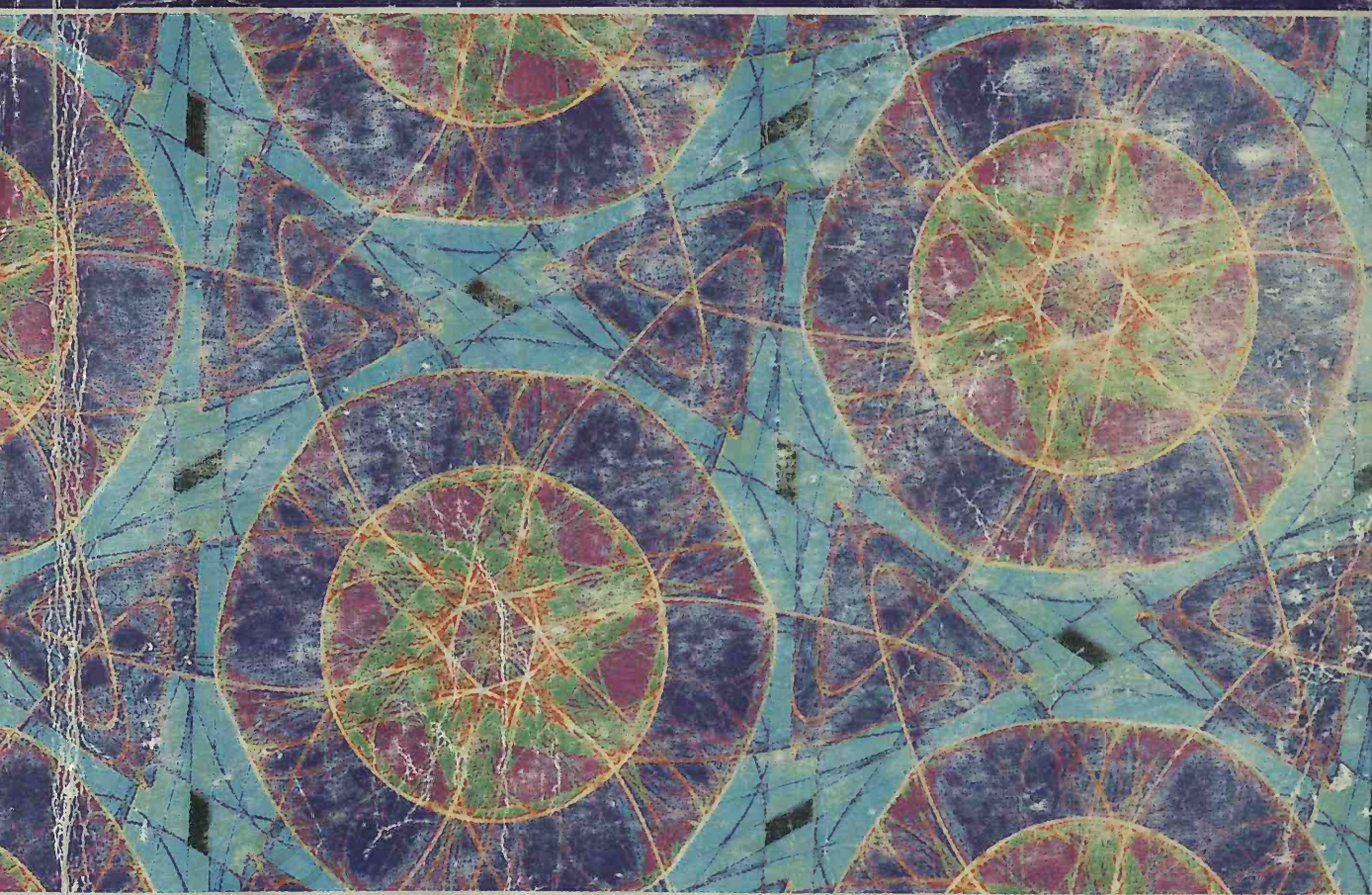
Tratat de chimie fizică



P. W. Atkins

Editura Tehnică

TRATAT DE CHIMIE FIZICĂ

P.W.ATKINS

Profesor la Colegiul Lincoln, Oxford

Traducere din limba engleză:

Prof.dr. AURELIA MEGHEA (*Partea întâi şi Partea a doua*)
Prof.dr.ing. TEODOR VIŞAN (*Partea a treia*)

CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAŢĂ LA EDIŢIA ÎN LIMBA ROMÂNĂ

Pentru un autor este întotdeauna o onoare să fie tradus într-o altă limbă, şi sunt deosebit de încântat că a sosit timpul pentru o traducere în limba română. Încă de la prima ediţie apărută în 1978 am întreţinut o corespondenţă bogată cu specialişti şi cititori din întreaga Europă şi consider că manualul, ajuns acum la a cincea ediţie, corespunde în mare măsură conţinutului cursurilor universitare de pe continent şi, în particular, şi din România.

Majoritatea modificărilor din această ediţie sunt descrise în prefaţa la ediţia în limba engleză, inclusă şi în acest volum. Cu toate acestea, aş dori să accentuez unele aspecte. Mai întâi, scopul principal al acestei ediţii a fost ca manualul să devină mai accesibil, dar în acelaşi timp să-şi păstreze rigoarea şi acurateţea ştiinţifică. Această adâncire a accesibilităţii s-a realizat prin extinderea şi perfecţionarea materialului ilustrativ, precum şi printr-o reorganizare a prezentării. Sunt convins că diagramele aduc o contribuţie importantă la înţelegerea ideilor şi raţionamentelor complexe, şi de aceea am reconsiderat toate figurile ţinând seama de toate aceste considerente. Ca întotdeauna, figurile îmi aparţin şi reprezintă mai degrabă propria mea viziune decât aceea a unui artist.

Alte aspecte de noutate pe care aş dori să le subliniez aici sunt *Justificările* şi *Interpretările moleculare*. *Justificările* conţin demonstraţii care ar putea descuraja la prima vedere, sau distrage atenţia asupra detaliilor. Cu toate acestea, pentru că doresc ca manualul să fie complet, este esenţial să fie incluse şi aceste demonstraţii. Prezenţa lor în *Justificări* este un mod de a compensa intruziunea cu utilitatea lor. *Interpretările moleculare* s-au introdus pentru a asigura o îmbogăţire a materialului termodinamic vechi cu considerente moleculare. Cred că este importantă prezentarea termodinamicii ca o construcţie conceptuală completă. În felul acesta, subiectul devine mai accesibil şi îl face să pară mai puţin demodat. Încadrarea acestor interpretări în spaţii speciale permite să se facă o distincţie clară între tratarea termodinamicii clasice şi aceste interpretări.

Ca întotdeauna, doresc să accentuez cât este de important pentru mine să primesc comentarii de la utilizatorii cărţii, atât profesori cât şi studenţi. Şi aceasta cu atât mai mult cu cât eu nu-i pot asculta direct, ei fiind din altă ţară. De asemenea, trebuie să apreciez cât de mult datorez traducătorilor mei, care acordă mai multă atenţie cuvintelor mele decât majoritatea cititorilor ocazionali şi care adesea mă ajută să exprim ceea ce mi-am propus să transmit.

Oxford, 1996 P.W.A.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAŢĂ LA EDIŢIA ÎN LIMBA ENGLEZĂ

O a cincea ediţie a unei cărţi se bucură de toate avantajele experienţei: ea reprezintă înţelepciunea cumulată a tuturor cititorilor care şi-au asumat dificila sarcină de a sugera modificări ale ediţiilor anterioare, precum şi idei privind organizarea şi conţinutul lor. În acelaşi timp, asupra sa planează, poate fără intenţie, unul din pericolele experienţei: o anumită rigiditate la shimbări. Deşi avantajele experienţei vor fi percepute pe parcursul cărţii, sper că acest pericol a fost evitat. Fiind familiari cu ediţiile anterioare, cititorii sunt deja avizaţi de faptul că la fiecare ediţie nu am adus doar mici modificări textului, ci am rescris cartea în întregime. Nici această ediţie nu constituie o excepţie, pentru că, încă o dată, am reconsiderat fiecare cuvânt. Mai mult: pentru a nu cădea în capcana repetărilor, am introdus în această ediţie un număr de noutăţi, care sper că vor îmbunătăţi valoarea pedagogică a cărţii.

Cea mai evidentă noutate o constituie utilizarea celei de-a doua culori. De câtva timp, se consideră că studenţii care se iniţiază în ştiinţa chimiei prin intermediul cărţilor bogat ilustrate ("strălucitoare") ale cursurilor pregătitoare şi ale echivalentelor acestora din diferite colţuri ale lumii, se confruntă brusc, din nou, cu cenuşiul cursurilor mai avansate. Acestea par monotone după parcurgerea unor cărţi atrăgătoare de chimie introductivă. În parte, pentru a elimina această deficienţă şi a face textul mai viu şi mai incitant, am redesenat toate figurile utilizând sistematic o a doua culoare. În general, am utilizat cea de-a doua culoare pentru a scoate un evidenţă anumite lucruri, sau pentru anumite aspecte abstracte ale unei diagrame (de exemplu, prezentarea axei de simetrie a unui obiect). Numai rareori ea este folosită în scop strict decorativ. Folosirea culorii a necesitat redesenarea a aproape 1000 de ilustraţii, şi am profitat de şansa de a o face într-un stil modern şi consecvent, utilizând mijloacele electronice disponibile în prezent.

Cea de-a doua noutate principală o constituie utilizarea *Justificărilor*. Am folosit *Justificări* în cartea mea, *Elemente de chimie fizică*, unde s-au bucurat de succes, şi le-am utilizat larg şi în acest text. Pe scurt, formularea unei *Justificări* este următoarea: în text este stabilită o concluzie, iar deducerea sa urmează imediat după stabilirea rezultatului. Există mai multe avantaje în acest mod de abordare. Întâi este faptul că un rezultat este prezentat imediat şi nu se pierde în hăţişul altor ecuaţii. Al doilea ar fi că o *Justificare* urmează modul în care sunt adesea ţinute cursurile, unde este prezentat şi discutat *rezultatul*, iar deducerea sa în detaliu este lăsată pe seama studiului individual. În al treilea rând, *Justificările* permit ca textul să fie studiat la diferite nivele de pregătire: unii studenţi îşi vor da seama că nu e

TRATAT DE CHIMIE FIZICĂ

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PHYSICAL CHEMISTRY

FIFTH EDITION

P. W. Atkins
University Lecturer and Fellow of Lincoln College

OXFORD UNIVERSITY PRESS
Oxford Melbourne Tokyo
1994

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relaţii utile

La $T = 298{,}15$ K

RT	RT/F	$2{,}3026\,RT/F$	kT / hc	$V_m^{\ominus} = RT/p^{\ominus}$
2,4790 kJ mol^{-1}	25,693 mV	59,160 mV	207,226 cm^{-1}	$2{,}4790 \times 10^{-2}$ m^3 mol^{-1} 24,790 L mol^{-1}

1 eV	1 cal	1 atm	1 cm^{-1}
$1{,}60219 \times 10^{-19}$ J	4,184* J	101,325* kPa	0,1240 meV
96,485 kJ mol^{-1}		760* Torr	$1{,}9864 \times 10^{-23}$ J
8065,5 cm^{-1}			

*Valori exacte.

Prefixuri

f	p	n	μ	m	c	d	k	M	G
femto	pico	nano	micro	mili	centi	deci	kilo	mega	giga
10^{-18}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{3}	10^{6}	10^{9}

Date generale şi constante fundamentale

Mărime	Simbol	Valoare	Ordin de mărime	Unităţi
Viteza luminii	c	2,997 924 58*	10^{8}	m s^{-1}
Sarcina elementară	e	1,602 177	10^{-19}	C
Constanta lui Faraday	$F = N_A e$	9,6485	10^{4}	C mol^{-1}
Constanta lui Boltzmann	k	1,380 66	10^{-23}	J K^{-1}
Constanta gazelor	$R = N_A k$	8,314 51		J K^{-1} mol^{-1}
		8,314 51	10^{-2}	L bar K^{-1} mol^{-1}
		8,205 78	10^{-2}	L atm K^{-1} mol^{-1}
		6,2364	10	L Torr K^{-1} mol^{-1}
Constanta lui Planck	h	6,626 08	10^{-34}	J s
	$\hbar = h / 2\pi$	1,054 57	10^{-34}	J s
Constanta lui Avogadro	N_A	6,022 14	10^{23}	mol^{-1}
Unitatea atomică de masă	u	1,660 54	10^{-27}	kg
Mase				
masa electronului	m_e	9,109 39	10^{-31}	kg
masa protonului	m_p	1,672 62	10^{-27}	kg
masa neutronului	m_n	1,674 93	10^{-27}	kg
Permitivitatea vidului	$\varepsilon_0 = 1 / c^2 \mu_0$	8,854 19	10^{-12}	J^{-1}C^{2}m^{-1}
	$4\pi\varepsilon_0$	1,112 65	10^{-10}	J^{-1}C^{2}m^{-1}
Permeabilitatea vidului	μ_0	4π	10^{-7}	J s^2 C^{2}m^{-1} (=T^{2}J^{-1}m^3)
Magnetoni				
Bohr	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	9,274 02	10^{-24}	J T^{-1}
nuclear	$\mu_N = e\hbar/2m_p$	5,050 79	10^{-27}	J T^{-1}
valoare g	g_e	2,002 32		
raza Bohr	$a_0 = 4\pi\varepsilon^2\hbar^2/m_e e^2$	5,291 77	10^{-11}	m
Constanta structurii fine	$\alpha = \mu_0 e^2 c/2h$	7,297 35	10^{-3}	
Constanta lui Rydberg	$R_\infty = m_e e^4/8h^3 c\varepsilon_0^2$	1,097 37	10^{5}	cm^{-1}
Acceleraţia gravitaţională standard	g	9,806 65		m s^{-2}
Constanta gravitaţională	G	6,672 59	10^{-11}	N m^2 kg^{-2}

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

CUVÂNT ÎNAINTE

Apariţia în limba română a *Tratatului de Chimie fizică* elaborat de distinsul profesor P.W.Atkins de la colegiul Lincoln din Oxford, constituie un remarcabil eveniment ştiinţific şi totodată un veritabil act de cultură.

Deşi în anul 1994 s-a ajuns la ediţia a cincea, prima fiind lansată în 1978, ediţiile anterioare au fost cunoscute de un număr restrâns de cititori români, îndeosebi profesori sau tineri specialişti care se pregăteau pentru studii şi cercetări în străinătate, lucrarea fiind deja consacrată ca manual de referinţă pentru testarea cunoştinţelor de chimie fizică a specialiştilor chimişti din Europa.

În cei peste 15 ani de dezvoltare şi perfecţionare a lucrării, autorul a adaptat conţinutul acesteia la programul majorităţii cursurilor de chimie fizică din universităţile europene şi a înfăţişat-o într-o originală şi atractivă formă de prezentare, ca o lecţie de înaltă măiestrie didactică şi pedagogică. Concepte şi raţionamente de o mare dificultate şi subtilitate sunt explicate şi aduse din lumea abstractului în lumea realului, pregătind terenul pentru formarea şi dezvoltarea aptitudinilor în vederea rezolvării unor probleme deosebit de complicate. De fapt, cartea reflectă nu numai cunoştinţele şi însuşirile didactice excepţionale ale autorului, ci este şi rezultatul experienţei multiseculare a învăţământului universitar englez, în care, pe baza unui bogat material faptic şi intuitiv, ideile şi teoriile sunt filtrate şi rafinate într-o gândire riguroasă şi raportate permanent la finalitatea practică.

Pentru a asigura înţelegerea şi valorificarea acestor cunoştinţe, *Tratatul de Chimie fizică* este însoţit şi de o carte de *Probleme de Chimie fizică*, în care sunt incluse enunţurile problemelor din volumul original (ediţia în limba engleză), iar rezolvările sunt cele din *Manualul soluţiilor*, autori P.W.Atkins şi C.A.Trapp, publicat în anul 1994 la Oxford University Press.

Cartea se adresează specialiştilor chimişti, biochimişti şi ingineri chimişti şi metalurgi, profesorilor şi studenţilor de la facultăţile de acest profil. Dată fiind absenţa în ţară a manualelor şi traducerilor de chimie fizică, ediţiile mai vechi fiind epuizate, *Tratatul de Chimie fizică* de P.W.Atkins acoperă un gol existent în literatura noastră ştiinţifică şi didactică de specialitate, contribuind în acelaşi timp la alinierea învăţământului românesc de chimie şi inginerie chimică la standardele europene.

Totodată, cartea va constitui materialul bibliografic de referinţă pentru studenţi şi specialişti, pentru examenul de licenţă şi de admitere la doctorat şi la direcţiile de studii aprofundate.

Prof.dr. Aurelia Meghea
Prof.dr.ing. Teodor Vişan

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

nevoie să-şi bată capul cu unele deduceri, sau că se pot întoarce mai târziu la acestea, atunci când ideile li se vor fi cristalizat. *Justificările* fac ca textul să fie mai accesibil şi mai uşor de parcurs, fără a impieta asupra imaginii de ansamblu a cărţii. Unele materiale cu caracter fundamental, pe care le-am considerat importante dar ca nepotrivit să apară în text, sunt prezentate în cadrul *Anexelor* la sfârşitul volumului. (Secţiunea de *Bibliografie suplimentară* se găseşte şi ea în acelaşi loc acum).

Fiind consecvent ideii de a face textul mai accesibil, am introdus câteva modificări în plus. Astfel, în exemplele ce apar pe parcursul textului am introdus o secţiune de *Metodă*. Cel mai dificil lucru în găsirea soluţiei unei probleme îl constituie punctul de plecare. *Metoda* sugerează modul de focalizare a ideilor, ce relaţii să fie folosite, locul în care se găsesc datele şi, în general, prezintă cum anume se gândeşte strategic o problemă. Cititorii ageri şi cu memorie bună îşi amintesc că am folosit *Metode* în ediţia a treia, dar am renunţat la ele în cea de-a patra; cu toate acestea, *Metodele* din ediţia de faţă sunt mai cuprinzătoare şi mai structurate decât cele din ediţia a treia.

O altă noutate a acestei ediţii o reprezintă introducerea *Interpretărilor moleculare*. Aceste secţiuni, întâlnite în *Partea întâi*, îşi au originea în controversa dacă începutul să fie făcut cu termodinamica sau cu proprietăţile atomice. Am susţinut întotdeauna că pedagogii pot utiliza foarte bine *Partea a doua* înaintea primei părţi (într-adevăr, puţini pedagogi se consideră limitaţi de ordinea în care apar capitolele într-o carte de acest nivel), dar am dorit să găsesc o cale de a introduce concepte atomice (cu o puternică atracţie intuitivă şi o indiscutabilă valoare didactică) fără a afecta ceea ce eu percep a fi autosuficienţa conceptuală a termodinamicii. Aşa încât, în textul *Părţii întâi* se află intercalate *Interpretări moleculare* opţionale, care prezintă (aşa cum le sugerează şi numele) interpretarea unui rezultat macroscopic în termenii proprietăţilor atomice şi moleculare. Cred că acest mod de abordare îmbogăţeşte şi aprofundează termodinamica, fără a-i afecta integritatea.

Am adus şi o serie de modificări care să ajute cititorii să-şi păstreze subiectul proaspăt în minte. Mai întâi, am introdus o versiune complet nouă a capitolului 0, care trece în revistă întreaga tematică abordată şi introduce unele noţiuni fundamentale ca o recapitulare. Capitolul 0, numit acum *Introducere*, oferă imaginea de ansamblu. În al doilea rând, am mutat secţiunile de *Concepte cheie* la sfârşitul fiecărui capitol. Am considerat că sunt mai bine plasate ca o listă pentru verificarea cunoştinţelor după ce subiectul a fost prezentat, decât ca o înfricoşătoare succesiune de termeni la începutul capitolului. În locul lor la începutul capitolului am inserat un paragraf care prezintă întreaga gamă de noţiuni întâlnite de către cititor şi care scoate în evidenţă conceptele cheie.

Există şi un număr considerabil de modificări ale textului. De exemplu, am respectat sfatul ce mi-a sugerat că teoria cinetică a gazelor era prezentată mult prea târziu. Acum ea este plasată în capitolul 1, unde îmbogăţeşte paleta aspectelor fenomenologice ale gazelor. Am mutat mai multe secţiuni de proprietăţi de suprafaţă din locul lor iniţial din capitolul 7, într-un capitol care

BCU IASI / CITITORIA

tratează toate aspectele suprafeţelor, atât lichide cât şi solide (capitolul 28). Alte capitole au fost complet rescrise. Un exemplu îl constituie capitolul 15 de teoria grupurilor: mi s-a sugerat că este nepotrivită încercarea de a da o introducere formală în teoria grupurilor într-un singur capitol. Acum este oferită o introducere mult mai pragmatică - rezumată în principal la prezentarea modului de folosire a tabelelor de caractere - dar multe din noţiunile de bază sunt prezentate în mai multe *Justificări*. Materialul despre proprietăţile de transport a fost combinat cu cel care tratează mişcarea ionică şi difuzia, într-un singur capitol; această reorganizare aduce în prim plan unitatea noţiunilor care stau la baza diverselor tipuri de migraţie moleculară.

În vreme ce rescrierea unei cărţi păstrează proaspătă naraţiunea (cu riscul îmbătrânirii autorului), ştiu cât este de importantă păstrarea acurateţii sale. În această ediţie am apelat la serviciile unor colegi care au parcurs textul în diverse etape ale elaborării sale. Manuscrisul a fost citit, parţial sau în întregime, de peste 50 de persoane şi am corectat toate erorile şi greşelile de exprimare pe care aceştia le-au găsit. Am acordat o atenţie deosebită corecturilor. Cartea aflată la prima corectură a fost citită de mai multe ori de către Michael Clugston (întreaga carte) şi Dixie Goss şi Stephen Davis (împărţind între ei lucrarea), şi am încercat împreună să perfecţionăm textul în acest stadiu. Apoi, întregul set de pagini a fost citit, cu un ochi proaspăt, de către Carmen Giunta care, din fericire, a găsit puţine lucruri de îndreptat. De asemenea, corecturi şi sugestii utile a oferit şi Charles Trapp, principalul "responsabil" al trecerii în revistă a *Manualului soluţiilor* pentru această ediţie. Suntem perfect conştienţi de necesitatea perfecţionării unui text şi de aceea nu am precupeţit nici un efort pentru înlăturarea supărătoarelor greşeli de tipar, referinţelor încrucişate şi a altor erori asemănătoare.

Acestor citiori le datorez mulţumiri deosebite. De asemenea, sunt profund îndatorat tuturor colegilor, cititorilor, studenţilor şi traducătorilor din toată lumea care mi-au trimis chintesenţa înţelepciunii lor. Dacă o carte constituie monumentul cuiva, atunci ea reprezintă monumentul tuturor binevoitorilor care au făcut atât de multe pentru ca această carte să fie exact ceea ce trebuie pentru un curs modern de chimie fizică.

Ca întotdeauna, doresc să exprim mulţumirile mele editorilor, pentru atitudinea lor deschisă şi înţelegătoare pe care au manifestat-o în toate stadiile de elaborare a uriaşei şi complexei sarcini care o constituie editarea unei cărţi cum este aceasta.

Oxford, 1993 P.W.A.

BCU IASI / CE

CUPRINS

0. Introducere. Consideraţii generale şi noţiuni fundamentale 1
Idei şi concepte fundamentale 1
Structura ştiinţei 1
Cantitatea de substanţă – molul 2
Energia 5
Radiaţia electromagnetică 6
Unităţi de energie 7
Echilibru 8
Structura 9
Cuantificarea energiei 9
Detectarea nivelelor energetice – spectroscopia 11
Structura atomică şi moleculară 12
Împrăştierea radiaţiei 14
Populaţiile nivelelor de energie 15
Echipartiţia 17
Transformare 17
Concluzii 19

Partea I

Capitolul 1. Proprietăţile gazelor 21
Gazul perfect 21
1.1. Stările gazelor 21
1.2. Legile gazelor 27
1.3. Teoria cinetică a gazelor 33
Gaze reale 40
1.4. Interacţiuni moleculare 40
1.5. Ecuaţia van der Waals 44
1.6. Principiul stărilor corespondente 48
Verificarea cunoştinţelor 49

Capitolul 2. Principiul întâi. Concepte 51
Concepte fundamentale 51
2.1. Lucru, căldură şi energie 52
2.2. Principiul întâi al termodinamicii 54
Lucrul şi căldura 59
2.3. Lucrul de dilatare 59
2.4. Căldura şi entalpia 64
Termochimia 72
2.5. Variaţii de entalpie standard 72
2.6. Entalpii de formare 80
2.7. Dependenţa de temperatură a entalpiei de reacţie 84
Verificarea cunoştinţelor 86

Capitolul 3. Principiul întâi. Aplicaţii 87
Funcţii de stare şi diferenţiale exacte 87
3.1. Funcţii de stare 88
3.2. Dependenţa de temperatură a entalpiei 93
3.3. Relaţia dintre C_V şi C_p 99
Lucrul de dilatare adiabatică 102
3.4. Cazuri speciale 102
3.5. Adiabatele gazului perfect 104
Verificarea cunoştinţelor 106

Capitolul 4. Principiul al doilea. Concepte 107
Sensul proceselor spontane 108
4.1. Disiparea energiei 108
4.2. Entropia 110
4.3. Entropia transformărilor ireversibile 121
4.4. Variaţii de entropie în procese specifice 122
4.5. Principiul al treilea al termodinamicii 128
Randamentele proceselor termice 129
4.6. Randamentul maşinilor termice 130
4.7. Energetica refrigerării 132
Funcţii termodinamice specifice sistemului 136
4.8. Energiile Helmholtz şi Gibbs 136
4.9. Energii Gibbs molare standard 142
Verificarea cunoştinţelor 144

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul 5. Principiul al doilea. Aplicaţii 145
Combinarea principiului întâi cu principiul al doilea 145
5.1. Proprietăţile energiei interne 146
5.2. Proprietăţile energiei Gibbs 148
Potenţial chimic 153
5.3. Potenţialul chimic al unei substanţe pure 153
5.4. Potenţialul chimic al unei substanţe într-un amestec 155
5.5. Semnificaţia mai generală a lui μ 156
Gaze reale - fugacitatea 157
5.6. Stări standard ale gazelor reale 158
5.7. Relaţia dintre fugacitate şi presiune 158
Verificarea cunoştinţelor 162

Capitolul 6. Transformări fizice ale substanţelor pure 163
Diagrame de fază 164
6.1. Frontiere de fază 164
6.2. Diagrame de fază ale solidelor pure 166
Stabilitatea fazelor şi tranziţii de fază 170
6.3. Dependenţa stabilităţii de condiţii 171
6.4. Poziţia curbelor de echilibru între faze 175
6.5. Clasificarea Ehrenfest a tranziţiilor de fază 180
Verificarea cunoştinţelor 183

Capitolul 7. Proprietăţile amestecurilor simple 185
Descrierea termodinamică a amestecurilor 186
7.1. Mărimi parţial molare 186
7.2. Termodinamica amestecării 191
7.3. Potenţiale chimice ale lichidelor 194
Proprietăţile soluţiilor 198
7.4. Amestecuri de lichide 198
7.5. Proprietăţi coligative 199
Activităţi 207
7.6. Activitatea solventului 207
7.7. Activitatea solutului 208
Verificarea cunoştinţelor 211

Capitolul 8. Diagrame de fază 213
Faze, componenţi şi grade de libertate 214
8.1. Definiţii 214
8.2. Legea fazelor 216
Sisteme cu doi componenţi 218
8.3. Diagramele presiunii de vapori 219
8.4. Diagrame temperatură-compoziţie 222
8.5. Diagrame de fază lichid-lichid 225
8.6. Diagrame de fază lichid-solid 228
8.7. Purificarea avansată şi impurificarea controlată 231
Sisteme cu trei componenţi 232
8.8. Diagrame de fază triunghiulare 233
8.9. Lichide parţial miscibile 235
8.10. Rolul sărurilor adăugate 236
Verificarea cunoştinţelor 238

Capitolul 9. Echilibru chimic 241
Reacţii chimice spontane 242
9.1. Minimul energiei Gibbs 242
9.2. Compoziţia reacţiilor la echilibru 244
Deplasarea echilibrului chimic 252
9.3. Influenţa presiunii asupra deplasării echilibrului 252
9.4. Influenţa temperaturii asupra deplasării echilibrului 255
Aplicaţii la sisteme reprezentative 259
9.5. Extracţia metalelor din oxizii lor 259
9.6. Acizi şi baze 261
9.7. Activitatea biologică-termodinamica ATP 274
Verificarea cunoştinţelor 277

Capitolul 10. Echilibru electrochimic 279
Proprietăţile termodinamice ale ionilor din soluţie 280
10.1. Funcţii termodinamice de formare 280
10.2. Activităţi ionice 286
Celule electrochimice 290
10.3. Semi-reacţii şi electrozi 291
10.4. Tipuri de celule galvanice 295
10.5. Potenţiale standard 301
Aplicaţii ale potenţialelor standard 308
10.6. Serii electrochimice 309

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

10.7. Constante de solubilitate 309
10.8. Măsurarea pH-ului şi pK-ului 310
10.9. Titrări potenţiometrice 312
10.10. Funcţii termodinamice din măsurători de potenţiale 314
Verificarea cunoştinţelor 316

Partea a II-a

Capitolul 11. Teoria cuantică. Introducere şi principii 321
Originile mecanicii cuantice 322
11.1. Deficienţele fizicii clasice 322
11.2. Dualitatea undă - particulă 327
Dinamica sistemelor microscopice 332
11.3. Ecuaţia Schrödinger 332
11.4. Interpretarea lui Born dată funcţiei de undă 335
Principiile mecanicii cuantice 340
11.5. Operatori şi observabile 340
11.6. Superpoziţie şi valori de aşteptare 343
Principiul de incertitudine 346
Verificarea cunoştinţelor 349

Capitolul 12. Teoria cuantică. Metode şi aplicaţii 351
Mişcarea de translaţie 352
12.1. Particula în groapa de potenţial 352
12.2. Mişcarea în două dimensiuni 358
12.3. Efectul tunel 360
Mişcarea de vibraţie 360
12.4. Nivele de energie 363
12.5. Funcţiile de undă 364
Mişcarea de rotaţie 369
12.6. Rotaţia în două dimensiuni 369
12.7. Rotaţia în trei dimensiuni 373
12.8. Spinul 377
Verificarea cunoştinţelor 378

Capitolul 13. Structura atomică şi spectre atomice 379
Structura şi spectrele atomilor hidrogenoizi 383
13.1. Structura atomilor hidrogenoizi 382
13.2. Orbitalii atomici şi energiile lor 385
13.3. Tranziţii spectroscopice şi reguli de selecţie 394
Structura atomilor polielectronici 396
13.4. Aproximaţia orbitală 397
13.5. Orbitalii câmpului selfconsistent 405
Spectrele atomilor complecşi 405
13.6. Stări de singlet şi de triplet 405
13.7. Cuplajul spin-orbită 406
13.8. Simbolurile termenilor şi reguli de selecţie 409
13.9. Efectul câmpurilor magnetice 414
Verificarea cunoştinţelor 416

Capitolul 14. Structura moleculară 419
Teoria legăturilor de valenţă 421
14.1. Molecula de hidrogen 421
14.2. Molecule diatomice homonucleare 425
14.3. Molecule poliatomice 426
Teoria orbitalilor moleculari 433
14.4. Molecula ion de hidrogen 433
14.5. Structuri ale moleculelor diatomice 438
14.6. Mai mult despre notaţii 445
14.7. Molecule diatomice heteronucleare 447
Orbitali moleculari pentru sisteme poliatomice 451
14.8. Diagrame Walsh 452
14.9. Aproximaţia Hückel 454
14.10. Teoria benzilor în solide 460
Verificarea cunoştinţelor 464

Capitolul 15. Simetria moleculară 465
Elemente de simetrie ale obiectelor 466
15.1. Operaţii şi elemente 466
15.2. Clasificarea simetriei moleculelor 467
15.3. Unele consecinţe imediate ale simetriei 471
Tabele de caractere 472
15.4. Tabele de caractere şi simboluri de simetrie 473
15.5. Anularea integralelor şi acoperirea orbitalilor 482
15.6. Anularea integralelor şi reguli de selecţie 488
Verificarea cunoştinţelor 490

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul 16. Spectroscopie I. Spectre de rotaţie şi vibraţie 491
Trăsăturile generale ale spectroscopiei 492
16.1. Tehnici experimentale 492
16.2. Intensitatea liniilor spectrale 497
16.3. Lăţimea liniilor 503
Spectre de rotaţie pură 506
16.4. Nivelele de energie de rotaţie 510
16.5. Tranziţii de rotaţie 513
16.6. Spectrele Raman de rotaţie 517
16.7. Statistica nucleară şi stările de rotaţie 519
Vibraţiile moleculelor diatomice 521
16.8. Vibraţii moleculare 522
16.9. Reguli de selecţie 523
16.10. Anarmonicitatea 524
16.11. Spectre de rotaţie-vibraţie 526
16.12. Spectre Raman de vibraţie ale moleculelor diatomice 528
Vibraţiile moleculelor poliatomice 529
16.13. Moduri normale 529
16.14. Spectre de vibraţie ale moleculelor poliatomice 532
16.15. Spectre Raman de vibraţie ale moleculelor poliatomice 534
Spectroscopia Raman anti-Stokes coerentă 537
Verificarea cunoştinţelor 537

Capitolul 17. Spectroscopie II. Tranziţii electronice 539
Caracteristicile tranziţiilor electronice 540
17.1. Structura vibraţională 540
17.2. Tipuri specifice de tranziţii 543
Evoluţia stărilor excitate electronic 546
17.3. Fluorescenţa şi fosforescenţa 546
17.4. Disociere şi predisociere 548
Laserii 549
17.5. Principii generale ale acţiunii laserilor 549
17.6. Laseri uzuali 554
17.7. Aplicaţii ale laserilor în chimie 559
Spectroscopia fotoelectronică 563
17.8. Principiul metodei 564
17.9. Spectroscopia fotoelectronică în ultraviolet 565
17.10. Spectroscopia fotoelectronică de raze X 566
Verificarea cunoştinţelor 567

Capitolul 18. Spectroscopie III. Rezonanţă magnetică 569
Rezonanţa magnetică nucleară 570
18.1. Energiile nucleelor în câmp magnetic 570
18.2. Deplasarea chimică 573
18.3. Structura fină 580
Tehnici RMN în puls 590
18.4. Vectorul magnetizare 590
18.5. Lăţimea liniilor şi procese de relaxare 592
18.6. Efectul Overhauser nuclear 597
18.7. RMN bidimensională 598
18.8. RMN a stării solide 598
Rezonanţa electronică de spin 600
18.9. Valoarea factorului *g* 601
18.10. Structura hiperfină 602
Verificarea cunoştinţelor 606

Capitolul 19. Termodinamica statistică. Concepte 607
Distribuţia stărilor moleculare 608
19.1. Configuraţii şi ponderi 609
19.2. Funcţia de partiţie moleculară 614
Energia internă şi entropia 621
19.3. Energia internă 621
19.4. Calculul statistic al entropiei 623
Funcţia de partiţie canonică 626
19.5. Ansamblul canonic 626
19.6. Informaţii termodinamice din funcţia de partiţie 628
19.7. Molecule independente 629
Entropia unui gaz monoatomic 630
Verificarea cunoştinţelor 631

Capitolul 20. Termodinamica statistică. Aplicaţii 633
Relaţii fundamentale 633
20.1. Funcţiile termodinamice 634
20.2. Funcţia de partiţie moleculară 635
Aplicaţii ale termodinamicii statistice 645
20.3. Energii medii 645
20.4. Capacităţi calorice 647

20.5. Ecuaţii de stare 650
20.6. Entropii reziduale 652
20.7. Constante de echilibru 653
Verificarea cunoştinţelor 658

Capitolul 21. Tehnici de difracţie 659
Structura cristalină 660
21.1. Reţele şi celule elementare 660
21.2. Identificarea planurilor reţelei 662
Difracţia de raze x 664
21.3. Legea lui Bragg 665
21.4. Metoda pulberilor 666
21.5. Difracţie de raze X în monocristal 671
Informaţii obţinute din analiza de raze X 677
21.6. Împachetarea sferelor identice: cristale metalice 678
21.7. Cristale ionice 680
21.8. Configuraţii absolute 681
Difracţie de neutroni şi de electroni 683
21.9. Difracţie de neutroni 683
21.10. Difracţie de electroni 684
Verificarea cunoştinţelor 685

Capitolul 22. Proprietăţi electrice şi magnetice ale moleculelor 687
Proprietăţi electrice 688
22.1. Moment de dipol electric permanent şi indus 688
22.2. Indicele de refracţie 696
Forţe intermoleculare 699
22.3. Interacţiuni între dipoli 700
22.4. Interacţiuni repulsive şi totale 708
22.5. Interacţiuni moleculare în fascicule 709
Proprietăţi magnetice 711
22.6. Susceptibilitatea magnetică 712
22.7. Momentul magnetic permanent 713
22.8. Momente magnetice induse 714
Verificarea cunoştinţelor 715

Capitolul 23. Macromolecule 717
Dimensiuni şi formă 717
23.1. Mase molare medii 718
23.2. Proprietăţi coligative 720
23.3. Sedimentarea 726
23.4. Viscozitatea 731
23.5. Difuzia luminii 733
Conformaţie şi configuraţie 737
23.6. Gheme dezordonate 738
23.7. Elice şi lamele 741
23.8. Structură de ordine mai înaltă 743
Verificarea cunoştinţelor 744

Partea a III-a

Capitolul 24. Molecule în mişcare 747
Mişcarea moleculară în gaze 747
24.1. Ciocniri cu pereţii şi suprafeţele 748
24.2. Viteza de efuziune 749
24.3. Migrarea datorită unor gradienţi 751
24.4. Proprietăţi de transport ale gazului perfect 754
Mişcarea moleculelor şi ionilor în lichide 760
24.5. Structura lichidelor 761
24. 6. Mişcarea moleculară în lichide 765
24.7. Conductibilitatea soluţiilor de electroliţi 766
24.8. Mobilităţile ionilor 771
24.9. Conductivităţi şi interacţiuni ion-ion 777
Difuzia 778
24.10. Tratarea termodinamică 778
24.11. Ecuaţia difuziei 783
24.12. Probabilităţi difuzionale 786
24.13. Tratare statistică 787
Verificarea cunoştinţelor 788

Capitolul 25. Viteza reacţiilor chimice 789
Cinetica chimică experimentală 790
25.1. Tehnici experimentale 790
25.2. Viteza de reacţie 792
25.3. Legile de viteză integrate 797
25.4. Reacţii în apropiere de echilibrui 802
25.5. Dependenţa vitezelor de reacţie de temperatură 804
Examinarea legilor de viteză 809
25.6. Reacţii elementare 809
25.7. Reacţii elementare consecutive 810
25.8. Reacţii monomoleculare 818

Verificarea cunoştinţelor 820

Capitolul 26. Cinetica reacţiilor complexe 821
Reacţii înlănţuite 822
26.1. Structura reacţiilor înlănţuite 822
26.2. Explozii 825
26.3. Reacţii fotochimice 829
Cinetica polimerizării 832
26.4. Polimerizarea în lanţ 832
26.5. Polimerizarea în trepte 835
Cataliză şi oscilaţii 837
26.6. Cataliza omogenă 838
26.7. Autocataliza 838
26.8. Reacţii oscilante 840
26.9. Haosul chimic 843
Verificarea cunoştinţelor 845

Capitolul 27. Dinamică moleculară de reacţie 845
Ciocniri reactive 846
27.1. Teoria ciocnirilor 846
27.2. Reacţii controlate de difuzie 851
27.3. Ecuaţia de bilanţ de material 855
Teoria complexului activat 856
27.4. Coordonata de reacţie şi starea de tranziţie 856
27.5. Ecuaţia Eyring 857
27.6. Aspecte termodinamice 864
Dinamica ciocnirilor moleculare 867
27.7. Ciocniri reactive 868
27.8. Suprafeţe de energie potenţială 869
27.9. Unele rezultate din experimente şi calcule 871
Verificarea cunoştinţelor 874

Capitolul 28. Proprietăţi de suprafaţă 877
Proprietăţile suprafeţelor lichide 878
28.1.Tensiunea superficială 878
28.2. Suprafeţe curbate 879
28.3. Capilaritate 881
28.4. Exces de suprafaţă 883
28.5. Studiul experimental al filmelor superficiale 885
Sisteme coloidale 886
28.6. Clasificare şi preparare 886
28.7. Suprafaţă, structură şi stabilitate 887
Creşterea şi structura suprafeţelor solide 892
28.8. Creşterea suprafeţelor 892
28.9. Compoziţia suprafeţelor 894
Adsorbţia 901
28.10. Adsorbţia fizică şi chemosorbţia 902
28.11. Izoterme de adsorbţie 903
28.12. Viteza proceselor de suprafaţă 909
Activitatea catalitică a suprafeţelor 914
28.13. Adsorbţia şi cataliza 914
28.14. Exemple de reacţii catalizate 916
Verificarea cunoştinţelor 919

Capitolul 29. Electrochimie dinamică 921
Procese de electrod 922
29.1. Stratul dublu electric 922
29.2. Viteza de transfer de sarcină 925
29. 3. Polarizaţia 932
Procese electrochimice 936
29.4. Electroliza 936
29.5. Parametrii de funcţionare ai celulelor 937
29.6. Pile de combustie şi pile secundare 938
Coroziune 940
29.7. Viteza de coroziune 941
29.8. Inhibarea coroziunii 942
Verificarea cunoştinţelor 943

Anexe

Bibliografie suplimentară

Index alfabetic

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

0 INTRODUCERE CONSIDERAŢII GENERALE ŞI NOŢIUNI FUNDAMENTALE

Idei şi concepte fundamentale
Structura ştiinţei
Cantitatea de substanţă – molul
Energia
Radiaţia electromagnetică
Unităţi de energie

Echilibru

Structura
Cuantificarea energiei
Detectarea nivelelor de energie – spectroscopia
Structura atomică şi moleculară
Împrăştierea radiaţiei
Populaţiile nivelelor de energie
Echipartiţia

Transformare

Concluzii

Chimia fizică stabileşte şi dezvoltă legile care explică şi interpretează observaţiile făcute în celelalte ramuri ale chimiei. Ea cuprinde trei abordări principale: studiul proprietăţilor globale, în cadrul termodinamicii, folosirea spectroscopiei pentru a examina comportarea atomilor şi moleculelor individuale şi analiza vitezelor şi mecanismelor transformărilor chimice. În acest capitol introductiv sunt trecute în revistă aceste trei direcţii într-un context general. Se prezintă, de asemenea, câteva idei fundamentale pe care se bazează întreaga lucrare şi care vor fi apoi detaliate şi dezvoltate în cele trei părţi ale sale.

IDEI ŞI CONCEPTE FUNDAMENTALE

Se prezintă mai întâi unele noţiuni general acceptate, atât în chimia fizică, cât şi în alte ramuri ale ştiinţei.

Structura ştiinţei

Observaţiile pe care chimia fizică (şi celelalte ramuri ale ştiinţei) le sistematizează şi le explică sunt cuprinse în legi, o **lege** ştiinţifică fiind o chintesenţă a experienţei. Astfel, principiile termodinamicii corelează proprietăţile globale cu anumite observaţii privind transferul de energie. Legile mecanicii cuantice sintetizează observaţiile asupra comportării particulelor individuale.

Prima etapă în elaborarea unei legi constă în emiterea unei **ipoteze**, prin care se propune o explicaţie pe baza unor concepte fundamentale. Ipoteza atomistă a lui Dalton, care a fost propusă pentru explicarea legilor compoziţiei chimice cu ajutorul atomilor, este un exemplu în acest sens. Când ipoteza a devenit certitudine, prin confirmarea cu datele experimentale sau printr-o formulare mai elaborată (adesea în termeni matematici) care o situează într-un context ştiinţific mai larg, atunci ea este promovată la

statutul de **teorie**. În această carte, sunt tratate o serie de teorii, ca de exemplu, teoriile structurii atomului şi ale legăturii chimice.

O trăsătură caracteristică a chimiei fizice (ca şi a altor ramuri ale fizicii) este aceea că dezvoltă teorii, adoptând **modele** asupra sistemului ce urmează să fie descris. Un model este o versiune simplificată a sistemului, care se concentrează asupra aspectelor de fond ale problemei. Astfel, un model încearcă să identifice esenţa problemei şi face abstracţie de complicaţiile posibile considerate de importanţă secundară. Odată construit un model (şi testat, atât prin observaţii cunoscute, cât şi prin experimentele noi pe care le inspiră), el poate fi făcut mai sofisticat pentru a include şi complicaţiile de care nu s-a ţinut seama în modelul iniţial. În felul acesta, modelele oferă cadrul de discuţie, iar realitatea este percepută mai degrabă ca o construcţie care urmează să fie finisată, decorată şi mobilată. Un exemplu este **modelul cinetic** al gazelor, în care un gaz este privit ca o colecţie de particule în necontenită mişcare haotică. Un alt exemplu este **modelul nuclear** al atomului, în particular, atomul de hidrogen, pe baza căruia se discută structura celorlalţi atomi. Un al treilea exemplu tipic, foarte important, este cel al unui **gaz perfect**, care este un model idealizat al stării gazoase a materiei, în care presiunea este legată de volum, temperatură şi de cantitatea de substanţă prin relaţia:

$$p\,V = n\,R\,T$$

unde R este o constantă numită **constanta generală a gazelor**.

Această expresie, care este punctul de plecare în tratarea **gazelor reale** (adică, specii chimice gazoase reale), este una din cele mai importante ecuaţii din chimia fizică şi o mare diversitate de relaţii termodinamice se bazează pe ea. Această ecuaţie este introdusă în capitolul 1 .

De regulă, ecuaţiile stabilite pe baza unui model simplificat se menţin şi pentru modelul perfecţionat. Avantajul acestui procedeu este că se păstrează o serie de ecuaţii într-o formă familiară. Un exemplu de astfel de modificare este înlocuirea termenului de concentraţie în anumite expresii termodinamice (de exemplu, constanta de echilibru) cu o concentraţie efectivă numită **activitate**. Ca un astfel de procedeu să devină util în practică, este apoi necesar să se găsească relaţia dintre concentraţia efectivă şi concentraţia reală. Această etapă se realizează, de obicei, propunând un model mai detaliat asupra comportării sistemului, care ţine seama de interacţiunile dintre molecule.

Cantitatea de substanţă – molul

O altă idee preliminară este aceea că, în chimie, se operează cu numere enorme de atomi. Numărul de atomi dintr-un gram de materie este de ordinul 10^{22} - 10^{23}, care este mai mare decât numărul de stele din Universul vizibil. Pentru a exprima aceste numere mari, în chimie, s-a convenit să se folosească noţiunea de **cantitate de substanţă**, n, a cărei unitate se numeşte **mol**. Definiţia explicită a unui mol este: cantitatea de substanţă care conţine

atâtea specii (atomi, molecule, ioni, unităţi de formule sau alte entităţi specificate), câţi atomi există exact în 12 grame din izotopul carbon-12. Acest număr s-a găsit experimental a fi aproximativ $6{,}02\times10^{23}$. Prin urmare, dacă o probă conţine N entităţi specificate, atunci cantitatea de substanţă pe care o conţine este $n = N/N_A$, unde N_A este **numărul lui Avogadro**, $N_A = 6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}. Se observă că N_A nu este pur şi simplu un număr, ci este o mărime cu dimensiuni. De asemenea, pentru o cantitate de substanţă n (de exemplu, 2,0 moli O_2), numărul de specii elementare este $n\times N_A$ (în acest exemplu, $1{,}2\times10^{24}$ molecule de O_2).

În chimie trebuie făcută distincţia între **proprietăţi extensive** şi **proprietăţi intensive**. Primele depind de dimensiunea probei, în timp ce ultimele sunt independente de aceasta. Exemple de proprietăţi extensive sunt masa şi volumul. Proprietăţi intensive sunt temperatura, densitatea şi presiunea. O **proprietate molară**, de exemplu, masa unui mol de entitate specificată (practic, valoarea proprietăţii extensive X raportată la cantitatea de substanţă conţinută în probă, $X_m = X/n$), este de asemenea intensivă, deoarece, atât proprietatea, cât şi cantitatea, sunt proporţionale cu dimensiunile probei şi, deci, raportul lor va fi independent de mărimea probei. Cantităţile molare se vor nota cu indicele m. De exemplu, volumul molar, V_m, este volumul unităţii de cantitate de substanţă (volumul unui mol). Singura excepţie de la această notaţie este **masa molară** M, adică masa probei împărţită la cantitatea de substanţă conţinută. Dacă proba este alcătuită din atomi, atunci masa molară este masa unui mol de atomi, iar dacă este formată din molecule, atunci masa molară este masa unui mol de molecule. Dacă proba este un solid ionic (ca NaCl), atunci masa molară este masa unui mol de unităţi de formulă. Denumirile de "greutate atomică" şi "greutate moleculară" mai sunt încă larg folosite în locul masei molare, dar noi nu le vom folosi în această carte.

Va trebui adesea să exprimăm cantităţile de substanţe existente în diferite tipuri de soluţii. Termenul de **concentraţie molară** a unui solut dintr-o soluţie se referă la cantitatea de substanţă de solut raportată la volumul soluţiei. Concentraţia molară se exprimă, de obicei, în moli la litru (mol×L^{-1} sau mol×dm^{-3}; 1 L este identic cu 1 dm^3). O soluţie în care concentraţia molară a solutului este de 1 mol×L^{-1} se prepară dizolvând un mol de solut într-un volum de solvent suficient pentru a forma un litru de soluţie. O astfel de soluţie se numeşte soluţie "1 molară" şi se notează 1 M. Totuşi, simbolul M nu face parte din Sistemul Internaţional de Unităţi (unităţi SI) şi este mai bine să-l folosim ca pe un adjectiv. Adică, putem vorbi de o soluţie 1 M NaCl (aq), dar ne vom referi la concentraţia molară a NaCl în această soluţie ca 1 mol×L^{-1}. Termenul de **molalitate** se referă la cantitatea de substanţă de solut raportată la masa de solvent folosit pentru a prepara soluţia. Unităţile sale sunt moli pe kilogram (mol×kg^{-1}). Este de remarcat că, în timp ce concentraţia molară a solutului variază cu temperatura (deoarece variază volumul soluţiei), molalitatea este independentă de temperatură.

BCU IAŞI / CENTRU

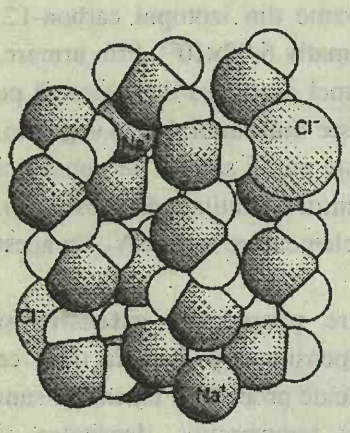


Fig. 0.1. Reprezentare schematică a unei soluţii apoase 1 M NaCl. Există circa trei molecule de apă între ioni. Cationii sunt hidrataţi prin legături slabe cu atomii de O ai moleculelor de apă vecine, iar anionii, prin legături slabe de atomii de H.

Adesea, este util să se descrie soluţiile la o scară moleculară (într-adevăr, aprecierea fenomenelor la scară atomică este un atribut preţios al chimiei fizice). Într-o soluţie 1 M NaCl (aq), distanţa medie dintre ionii de sarcini opuse este de circa 1 nm, care este suficientă pentru a îngloba circa 3 molecule de H_2O (Fig. 0.1).

O soluţie diluată tipică este o soluţie ce nu conţine mai mult de circa 0,01 mol×L^{-1} de solut. În astfel de soluţii, ionii sunt separaţi de circa 10 molecule de apă.

Energia

Conceptul central din toate raţionamentele chimiei fizice, ca de altfel, şi din multe alte ramuri ale fizicii, este acela de **energie**. O definiţie exactă a acestei mărimi va fi dată în *Partea întâi*; aici se va folosi o definiţie oarecum simplistă a energiei, ca fiind *capacitatea de a efectua lucru*. Se va folosi frecvent legea universală a naturii privind *conservarea energiei*, care spune că energia nu poate fi nici creată, nici distrusă. Prin urmare, deşi energia poate fi transferată dintr-o parte a universului în alta (de exemplu, când apa dintr-un vas este încălzită prin electricitatea generată într-o termocentrală), cantitatea totală de energie disponibilă este constantă.

Multe probleme din chimia fizică necesită calculul schimburilor de energie şi apoi interpretarea observaţiilor pe baza conservării energiei totale. Marele edificiu al termodinamicii, prezentat în *Partea întâi* a acestei cărţi, ajutând la definirea şi corelarea multor proprietăţi ale materiei, este construit pe observaţia că energia se conservă, dar poate fi transferată dintr-o parte în alta sau convertită dintr-o formă în alta. Conservarea energiei este folosită şi în interpretarea spectroscopiei, prezentată în *Partea a doua*. În spectroscopie, energia se transferă între o moleculă şi câmpul electromagnetic (sub formă de radiaţie). Aceasta este înregistrată şi apoi interpretată pe baza structurii electronice sau geometrice a moleculei. În fine, conservarea energiei este esenţială în procesele chimice, fiind subiectul *Părţii a treia*, întrucât viteza unei reacţii este, în principiu, determinată de viteza cu care se acumulează excesul de energie într-o moleculă sau într-o legătură individuală. Energia nu se poate crea pur şi simplu; ea trebuie preluată din mediul exterior. Timpul necesar pentru acumularea sa determină viteza cu care poate avea loc transformarea chimică.

Există, în esenţă, trei feluri de energie cu semnificaţie directă în chimie: energie cinetică, energie potenţială şi energia câmpului electromagnetic.

Energia cinetică, *T*, a unui corp este energia pe care o posedă ca urmare a mişcării sale. Pentru un corp de masă *m*, ce se deplasează cu viteza υ, energia cinetică este $\frac{1}{2}m\upsilon^2$; deci un corp greu care se deplasează rapid are o energie cinetică mare. Un corp în repaus are energie cinetică zero.

Energia potenţială, *V*, a unui corp este energia pe care acesta o posedă ca urmare a poziţiei sale. Valoarea zero a energiei potenţiale este arbitrară. De exemplu, energia potenţială a unui corp se consideră, de regulă, zero, la

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

suprafaţa Pământului; pentru două particule încărcate electric, această valoare de zero corespunde depărtării lor la infinit. Pentru energia potenţială nu se poate da o expresie universal valabilă, deoarece ea depinde de tipul de interacţiune (natura câmpului) la care este supus corpul. Cu toate acestea, există două tipuri uzuale de interacţiune care conduc la expresii simple pentru energia potenţială. Unul este energia potenţială a unui corp de masă m în câmpul gravitaţional al Pământului (un câmp gravitaţional acţionează asupra masei unui corp). Când corpul se află la o înălţime h de suprafaţa Pământului, atunci energia potenţială este mgh, unde g este o constantă numită acceleraţie de cădere liberă, $g = 9{,}81$ m/s^2, şi $V = 0$ la $h = 0$ (valoarea de zero arbitrară menţionată mai sus).

Şi mai importantă în chimie este energia potenţială a unei sarcini electrice în vecinătatea altei sarcini electrice (un câmp electric acţionează asupra sarcinii purtate de corp). Dacă o particulă (un corp punctiform) de sarcină q_1, este situată în vid la o distanţă r de o altă particulă de sarcină q_2, atunci energia lor potenţială este dată de expresia:

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Constanta ε_0 este **permitivitatea în vid**, o constantă fundamentală cu valoarea $8{,}85\times10^{-12}$ C^2 J^{-1} m^{-1}. (Valorile precise ale mărimilor pe care le introducem aici şi peste tot în text sunt trecute în tabelele de pe coperta interioară a cărţii; valorile aproximative date aici merită să fie reţinute, întrucât ele ajută la stabilirea ordinelor de mărime). După cum s-a remarcat anterior, V=0 la separarea la infinit a sarcinilor. Această expresie deosebit de importantă se numeşte **energie potenţială Coulomb**. Ea este importantă în chimie, deoarece vom avea de-a face frecvent cu interacţiuni între electroni, nuclee şi ioni şi toate vor fi descrise cu ajutorul acestei energii potenţiale.

Radiaţia electromagnetică

Energia câmpului electromagnetic va fi importantă, întrucât ne va interesa frecvent absorbţia şi emisia de radiaţie. Într-adevăr, nu numai spectroscopia depinde hotărâtor de câmpul electromagnetic, dar şi unele specii îşi dobândesc de la radiaţie energia necesară pentru a reacţiona. Acest ultim subiect este domeniul **fotochimiei**. Un câmp electromagnetic este o perturbare care se propagă în **vid** cu **viteza luminii**, c, care este de circa 3×10^8 ms^{-1}.

Un câmp electromagnetic constă din două componente, un **câmp electric** care acţionează asupra particulelor încărcate (în repaus sau în mişcare) şi un **câmp magnetic** care acţionează numai asupra sarcinilor în mişcare. Fiecare câmp produce o forţă care poate accelera particula. Un câmp electromagnetic este generat de sarcini în mişcare . Acesta este principiul unui emiţător radio, în care electronii se deplasează înainte şi înapoi într-o antenă şi generează astfel o perturbare electromagnetică ce se propagă în spaţiu. Un câmp electromagnetic poate, de asemenea, induce

BCU IAŞI / CENTRU VECHE

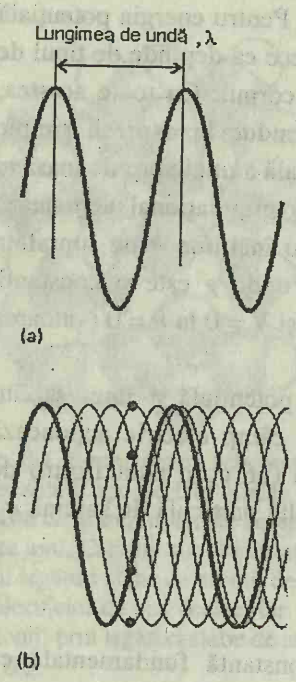


Fig. 0.2. a) Lungimea de undă λ este distanţa vârf la vârf. b) Unda se deplasează spre dreapta cu viteza *c*; la o poziţie dată amplitudinea momentană a undei variază într-un ciclu complet (cele patru puncte indică o jumătate de ciclu) pe măsură ce trece printr-un punct dat iar frecvenţa ν este numărul de cicluri pe secundă care au loc la un punct dat. Lungimea de undă şi frecvenţa sunt legate prin $\lambda\nu = c$.

mişcare în particule încărcate, ceea ce se întâmplă atunci când câmpul electromagnetic al unui emiţător la distanţă se propagă dincolo de antena unui aparat de recepţie. Câmpul electromagnetic se propagă ca o undă de perturbare şi se caracterizează prin **lungimea de undă**, λ, distanţa dintre maximele învecinate ale undei, şi prin frecvenţa sa, ν, care măsoară de câte ori unda revine la deplasarea sa iniţială în unitatea de timp, trecând printr-un punct fix (Fig. 0.2.).

Conform teoriilor iniţiale asupra câmpului electromagnetic elaborate în secolul al XIX-lea de fizicianul J.C. Maxwell, energia câmpului electromagnetic este determinată de **amplitudinea** totală a undei, adică valoarea maximă a perturbaţiei (care este diferită de amplitudinea momentană, deplasarea la un punct dat în spaţiu la un moment dat). Nu sunt necesare alte precizări întrucât punctele de vedere ale secolului al XX - lea au modificat această concluzie.

În Fig. 0.3 este redată clasificarea radiaţiei electromagnetice în diferite regiuni în funcţie de frecvenţa şi lungimea sa de undă. Vom vedea că diferite frecvenţe de radiaţie sunt absorbite sau emise de diferite tipuri de mişcări electronice şi moleculare, care sunt de asemenea ilustrate.

Unităţi de energie

Toate cele trei tipuri de energie: cinetică, potenţială şi electromagnetică au două trăsături comune, cea mai importantă fiind aceea că ele sunt liber convertibile dintr-o formă în alta. Astfel, energia potenţială a unei bile este convertită în energie cinetică, când este lăsată să cadă. Dacă bila este încărcată, atunci radiaţia electromagnetică generată o acelerează. Energia *totală* rămâne totuşi constantă, cu toate aceste transformări. A doua trăsătură este că diferitele tipuri de energie pot fi exprimate în aceleaşi unităţi.

În unităţi SI, unitatea de energie este joule (J), definit astfel: $1\ J = 1\ kg\ m^2\ s^{-2}$. Un joule este o unitate destul de mică de energie: de exemplu, fiecare bătaie a inimii umane consumă circa 1 J. Unitatea a primit numele după savantul J.P. Joule, care încă din secolul al XIX - lea a contribuit la stabilirea rolului energiei în ştiinţă.

Energia molară este energia raportată la unitatea de cantitate de substanţă şi se exprimă în jouli per mol ($J\ mol^{-1}$) sau un multiplu al acestei unităţi (cel mai folosit este $kJ\ mol^{-1}$). De exemplu, dacă energia cinetică medie a unei molecule de gaz este 6×10^{-21} J (o valoare tipică la temperatura camerei), atunci energia molară este această cantitate înmulţită cu numărul lui Avogadro sau 4 $kJ\ mol^{-1}$. Multe reacţii chimice implică energii de ordinul 10^2 kJ pe mol de molecule care reacţionează; de exemplu, prin arderea gazelor naturale (metan) la dioxid de carbon şi apă, reacţia degajă 890 kJ pe mol de molecule CH_4.

Deşi joule-ul este unitatea de energie preferată, uneori este convenabilă folosirea altor unităţi. Una dintre cele mai folosite unităţi în chimie este **electronvoltul** (eV), care se defineşte ca energia cinetică obţinută prin accelerarea unui electron sub o diferenţă de potenţial de 1 V. Energia

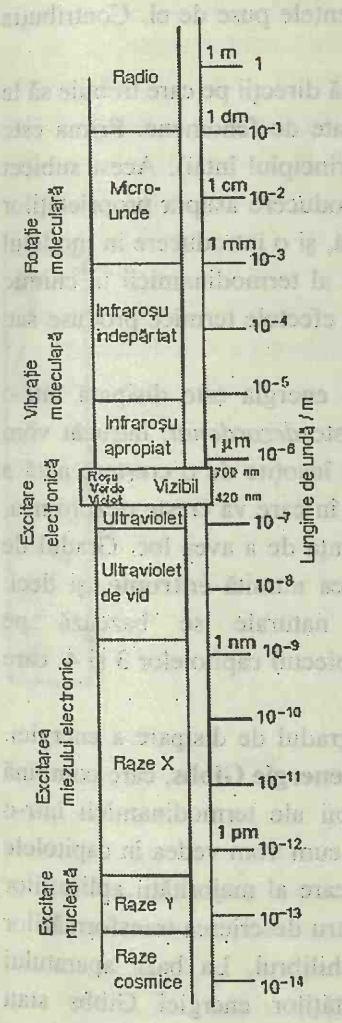


Fig. 0.3. Regiuni ale spectrului electromagnetic şi tipuri de excitare care se produc în fiecare zonă.

furnizată de o baterie de 1,5 V dintr-un casetofon pentru fiecare electron care trece de la o bornă la alta este de 1,5 eV. Conversia este de 1 eV=1,6×10^{-19} J. (Din nou, pentru valori mai precise, vezi tabelul de pe coperta interioară). Multe procese din chimie implică energii de câţiva electronvolţi. De exemplu, pentru a îndepărta un electron dintr-un atom de sodiu, sunt necesari circa 5 eV. Uneori, energiile sunt exprimate ca un **număr de undă**, împărţind energia cu *hc*, unde *h* este constanta lui Planck. Referitor la semnificaţia numărului de undă şi a constantei Planck, vom nota acum doar faptul că 1,0 cm^{-1} este echivalent cu 2,0×10^{-23} J, unde cm^{-1} este unitatea preferată pentru numărul de undă.

ECHILIBRU

Cu aceste concepte fundamentale precizate, se va considera acum structura chimiei fizice, aşa cum este prezentată în cartea de faţă. Se va urmări împărţirea adoptată pe cele trei părţi, şi anume: "Echilibru", "Structură" şi "Transformare". "Echilibrul" este în principal domeniul termodinamicii chimice, "Structura" este domeniul mecanicii cuantice şi spectroscopiei, iar "Transformarea" este domeniul cineticii chimice. Nici un concept nu este însă izolat ca o insulă şi diferite aspecte ale celor trei domenii se întrepătrund.

Vom examina mai întâi "Echilibrul" şi rolul termodinamicii în chimie. S-a considerat că rolul energiei era în esenţă înţeles spre sfârşitul secolului al XIX-lea, progrese considerabile fiind făcute în înţelegerea comportării energiei când se transformă dintr-o formă în alta. Aceste observaţii au fost iniţial motivate de dorinţa de îmbunătăţire a randamentului maşinilor cu abur, în care energia eliberată prin arderea unui combustibil se transformă într-o forţă motrice. Caracteristicile esenţiale ale unor astfel de maşini au putut fi rezumate în două legi, care, la rândul lor, au devenit principiile termodinamicii. **Principiul întâi al termodinamicii** exprimă conservarea energiei, iar **Principiul al doilea al termodinamicii** se referă la sensul transformărilor naturale. (Ambele principii vor fi explicate pe larg în primele capitole ale *Părţii întâi.*) Introducerea principiilor termodinamicii prin analiza maşinilor termice poate părea îndepărtată de obiectul chimiei. Totuşi, maşinile termice simulează şi procesele care au loc în chimie. Astfel, conversia căldurii în lucru mecanic, proces în care mişcarea moleculară dezordonată (căldura) este convertită în mişcare ordonată (mişcare caracteristică lucrului mecanic, cum ar fi mişcarea atomilor unui piston sau a unei roţi), este similară cu obţinerea unei molecule complicate (o enzimă, de exemplu) dintr-un ansamblu haotic de molecule mai mici, folosind energia furnizată de o sursă corespunzătoare.

Legătura profundă dintre maşinile termice şi chimie a fost dezvoltată de doi giganţi ai ştiinţei secolului al XIX - lea, Josiah Willard Gibbs şi Ludwig Boltzmann. Contribuţia lui Gibbs a fost de a încorpora informaţiile asupra energiei transformării şi de a le aplica la tratarea transformărilor fizice şi chimice ale materiei. *Partea întâi* a cărţii este, în esenţă, un monument

BCU IAŞI / CENTRUL DE UNIVERSITY LIBRARY

dedicat lui Gibbs şi este construită pe fundamentele puse de el. Contribuţia lui Boltzmann va fi prezentată mai departe.

Din perspectiva termodinamicii, există două direcţii pe care trebuie să le avem în vedere pentru a explica marea varietate de fenomene. Prima este conservarea energiei (conţinută în esenţă de principiul întâi). Acest subiect este dezvoltat în capitolele 2 şi 3, după o introducere asupra proprietăţilor stării celei mai simple a materiei, starea gazoasă, şi o introducere în modelul cinetic. Aplicaţia principală a principiului întâi al termodinamicii în chimie formează obiectul **termochimiei**, care studiază efectele termice produse sau absorbite în cursul reacţiilor chimice.

A doua direcţie studiază măsura în care energia este disipată într-o manieră dezordonată. Termenul esenţial aici este *dezordonat*, întrucât vom vedea că toate procesele chimice naturale sunt însoţite de o creştere netă a dezordinii universului, şi că, analizând direcţia în care va creşte dezordinea, putem aprecia dacă un proces are sau nu tendinţa de a avea loc. Gradul de disipare a energiei este măsurat de proprietatea numită **entropie**, şi deci, consideraţiile asupra direcţiei proceselor naturale se bazează pe caracteristicile entropiei. Entropia formează subiectul capitolelor 3 şi 4, care tratează principiul al doilea al termodinamicii.

Trebuie să se ţină seama de mărimea şi gradul de disipare a energiei. Pentru aceasta s-a introdus proprietatea numită **energie Gibbs**, care combină trăsăturile esenţiale ale primelor două principii ale termodinamicii într-o manieră deosebit de utilă pentru chimie. După cum vom vedea în capitolele 5–10, energia Gibbs constituie punctul de plecare al majorităţii aplicaţiilor pe care le vom prezenta şi poate fi folosită pentru descrierea transformărilor sistemelor fizice şi chimice care au atins echilibrul. La baza aparatului matematic folosit pentru deducerea proprietăţilor energiei Gibbs stau conceptele simple de conservare a energiei şi gradul său de disipare haotică.

STRUCTURA

A doua ramură importantă a chimiei se referă la structura atomilor, moleculelor şi stărilor fizice ale materiei (solide, lichide şi gaze). Prin urmare, în *Partea a doua*, ne vom concentra atenţia asupra descrierii atomilor şi moleculelor individuale şi vom construi o imagine asupra modului în care sunt cercetate aceste proprietăţi şi în care ele contribuie la proprietăţile macroscopice ale materiei.

Cuantificarea energiei

Marea revoluţie în fizică produsă în primele decenii ale secolului al XX-lea, şi care a introdus **mecanica cuantică**, a fost de o importanţă crucială pentru chimie. Chimia operează cu particule subatomice, îndeosebi cu electroni, şi, pentru descrierea lor, este esenţială mecanica cuantică. Trăsătura esenţială a mecanicii cuantice, care o deosebeşte de **mecanica clasică** a lui Isaac Newton şi a succesorilor săi, este că particulele au şi un

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

caracter de undă. Prin urmare, în loc ca particulele şi undele să fie entităţi distincte, particulele au unele proprietăţi ale undelor, iar undele au unele proprietăţi ale particulelor. Această estompare a distincţiei între particule şi unde va fi discutată pe larg în *Partea a doua* şi este rezumată prin **relaţia lui de Broglie** dintre impulsul unei particule (o proprietate a particulelor) şi lungimea de undă a particulei (o proprietate a undei):

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

unde h este **constanta lui Planck,** o constantă fundamentală a naturii cu valoarea $6{,}6\times10^{-34}$ J s. Relaţia lui de Broglie arată că, cu cât este mai mare impulsul p al unui obiect (unde p este produsul dintre masă şi viteză), cu atât este mai scurtă lungimea de undă a obiectului. O consecinţă importantă a acestei **dualităţi undă - particulă** este aceea că, aşa cum vom vedea în capitolele 11 şi 12, energia unui corp nu poate varia arbitrar. Deci, energia este **cuantificată,** ceea ce înseamnă că ea este constrânsă la anumite valori discrete, caracteristice sistemului. Cu alte cuvinte, un sistem poate exista numai în anumite **nivele de energie** discrete.

Un exemplu ne va ajuta să facem mai clar acest concept de cuantificare a energiei. Conform fizicii clasice, un pendul poate oscila cu orice energie. Un mic impuls îl face să oscileze cu frecvenţa naturală ν, determinată de lungimea sa şi forţa gravitaţională, dar amplitudinea mişcării este mică. Un impuls mai mare face ca pendulul să oscileze cu aceeaşi frecvenţă, dar amplitudinea este mai mare, întrucât i-a fost transferată o cantitate mai mare de energie. Un impuls de orice mărime (dar în anumite limite) poate pune pendulul în mişcare şi, prin varierea impulsului, se poate atinge orice amplitudine de oscilaţie. Conform mecanicii cuantice însă, pendulul poate avea doar o energie dintr-un şir discret, precis definit. În particular, energia pendulului poate avea una din valorile $\frac{1}{2}h\nu$, $\frac{3}{2}h\nu$, $\frac{5}{2}h\nu$ ş.a.m.d. Într-un anumit sens, mecanica cuantică permite numai anumite amplitudini de oscilare şi este imposibilă declanşarea balansării pendulului cu orice amplitudine intermediară. În plus, deoarece minimul de energie este $\frac{1}{2}h\nu$, conform mecanicii cuantice, un pendul nu poate fi niciodată complet în repaus.

Motivul pentru care s-a descoperit atât de târziu (la începutul secolului al XX - lea) caracterul discret al energiilor posibile ale unui pendul, ca şi ale altor sisteme mecanice, este valoarea extrem de mică a constantei lui Planck. Astfel, un pendul cu frecvenţa naturală 1 Hz poate accepta energie în trepte de circa $6{,}6\times10^{-34}$ J, care este atât de mică pentru orice scop practic, încât apare impresia că energia poate fi transferată continuu. Numai pentru oscilatori cu frecvenţe naturale foarte mari, cuanta $h\nu$ devine destul de mare pentru a produce diferenţe observabile faţă de mecanica clasică.

O particulă pe o coardă oscilează cu o mişcare armonică simplă, iar frecvenţa sa naturală creşte pe măsură ce masa ei scade ($\nu \propto 1/\sqrt{m}$). Când masa sa este de ordinul de mărime al atomilor ce vibrează în molecule,

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI CHIMIE

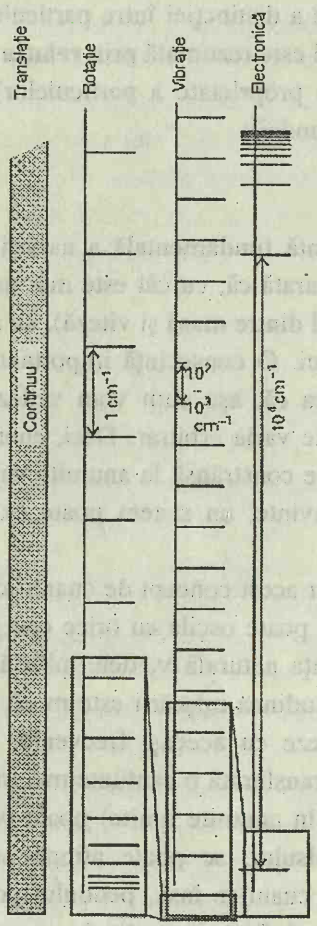


Fig. 0.4. Reprezentarea cuantificării energiei pentru diferite tipuri de mişcare. Mişcarea de translaţie liberă într-o regiune infinită nu este cuantificată şi nivele de energie permise formează un continuum. Rotaţia este cuantificată şi distanţa creşte pe măsură ce starea de excitare creşte. Separarea dintre nivele depinde de masele atomilor din molecule şi de rigiditatea legăturilor prin care sunt legaţi. Energia nivelelor electronice este cuantificată şi separările dintre ele sunt de regulă foarte mari (de ordinul a 1 eV).

dimensiunea cuantei necesare pentru excitarea vibraţiei pe nivelul învecinat este atât de mare încât se pot aştepta efecte cuantice semnificative.

În afară de mişcarea de translaţie, toate celelalte feluri de mişcare sunt cuantificate, iar în Fig. 0.4. sunt ilustrate valorile permise ale energiei pentru sisteme tipice. Mişcarea de translaţie este cuantificată dacă particula este limitată să se deplaseze într-o regiune finită a spaţiului, dar pentru recipiente de dimensiuni macroscopice distanţa dintre nivele este atât de mică, încât pentru orice scop practic mişcarea este necuantificată şi nivelele formează un continuum. Distanţa dintre nivelele de energie adiacente este cea mai mică pentru mişcarea de rotaţie, mai mare pentru mişcarea de vibraţie, şi cea mai mare pentru energia electronilor din atomi şi molecule. Separările dintre nivelele de energie ale unei molecule mici sunt de circa 10^{-23} J pentru mişcarea de rotaţie (care corespunde la 0,01 kJ mol^{-1}), 10^{-20} J pentru mişcarea de vibraţie (10 kJ mol^{-1}) şi 10^{-18} J pentru excitarea electronică (10^3 kJ mol^{-1}). Trăsăturile care determină energiile permise pentru fiecare tip de mişcare (dimensiunea şi masa moleculelor pentru mişcarea de rotaţie, masele atomilor şi rigiditatea legăturilor pentru mişcarea de vibraţie şi distribuţia permisă a electronilor pentru excitarea electronică) sunt prezentate în primele capitole ale *Părţii a doua.*

Detectarea nivelelor energetice – spectroscopia

Cuantificarea energiei este baza utilizării **spectroscopiei** pentru identificarea speciilor şi examinarea structurii lor. În spectroscopie, moleculele absorb sau emit radiaţie electromagnetică. Din conservarea energiei, energia radiaţiei emise (sau absorbite) trebuie să fie egală cu diferenţa de energie dintre starea iniţială şi finală a moleculei. Întrucât nivelele de energie sunt determinate de structura moleculei, o analiză a energiilor caracteristice ale radiaţiei emise sau absorbite poate fi interpretată în termenii structurii moleculare, incluzând lungimi şi unghiuri de legătură, precum şi tăria şi rigiditatea acestora.

Utilizarea cea mai importantă a spectroscopiei se datorează totuşi uneia din trăsăturile mecanic-cuantice ale radiaţiei electromagnetice. Conform fizicii clasice (în special teoria lui Maxwell asupra radiaţiei electromagnetice), s-a văzut că energia radiaţiei este determinată de amplitudinea totală a undelor. Teoria cuantică prevede o interpretare total diferită prin combinarea conceptelor particulelor cu cele ale undelor. Fără a abandona descrierea ondulatorie a radiaţiei electromagnetice, se introduce conceptul de pachete corpusculare de energie electromagnetică numite **fotoni**, care se deplasează, fiecare în parte, cu viteza luminii. **Intensitatea radiaţiei** este determinată de numărul de fotoni din raza luminoasă: o rază slabă conţine doar câţiva fotoni. (Ochiul uman poate răspunde la un singur foton: un bec de 100 W generează circa 10^{19} fotoni pe secundă, dar, chiar şi aşa, îi trebuie câteva ore pentru a produce un mol de fotoni.) Trăsătura caracteristică a fotonilor care ne interesează acum, este că energia fiecăruia

este determinată de frecvenţa radiaţiei corespunzătoare. Relaţia este foarte simplă: dacă frecvenţa radiaţiei este ν, atunci energia radiaţiei acestui foton este $h\nu$, unde h este constanta lui Planck. Relaţia presupune că fotonii radiaţiei de microunde (radiaţie de frecvenţă joasă, lungimi de undă lungi) au o energie mai mică decât cei din lumina vizibilă, şi că energiile fotonilor din lumina vizibilă cresc când lumina se schimbă de la roşu (lungimi de undă mari) spre violet (lungimi de undă mici).

Importanţa fotonilor constă în aceea că ne dau posibilitatea să examinăm nivelele de energie ale moleculelor prin înregistrarea frecvenţelor radiaţiilor emise sau absorbite de ei. Astfel, când are loc o tranziţie între nivele de energie, diferenţa de energie este transportată sub forma unui foton. Întrucât energia fotonului este egală ce diferenţa de energie dintre stările moleculare, ea are o frecvenţă caracteristică. De fapt, dacă diferenţa de energie dintre stările moleculare iniţială şi finală este ΔE, atunci, din conservarea energiei rezultă că frecvenţa radiaţiei corespunzătoare este dată de **condiţia de frecvenţă a lui Bohr**:

$$\Delta E = h\nu.$$

Această relaţie simplă stă la baza tuturor formelor de spectroscopie pe care le vom întâlni în capitolele 16-18. După cum vom vedea, **spectroscopia de microunde**, care întrebuinţează radiaţia electromagnetică de lungimi de undă de ordinul milimetrilor şi centimetrilor, este folosită pentru examinarea nivelelor de energie de rotaţie a moleculelor şi, prin urmare, a lungimii legăturilor şi unghiurilor dintre ele. **Spectroscopia în infraroşu**, care face uz de radiaţia de ordinul 1 μm, dă informaţii asupra rigidităţii moleculelor. **Spectroscopia în vizibil şi ultraviolet**, care foloseşte radiaţia cu lungimi de undă de 10^2 nm, aduce informaţii asupra nivelelor de energie electronice ale moleculelor. O sondă spectroscopică deosebit de utilă a moleculei foloseşte radiaţia de radiofrecvenţă, cu o frecvenţă de ordinul 10^2 MHz şi o lungime de undă de ordinul 300 cm. Poate părea extraordinar că lungimi de undă atât de mari pot fi folosite pentru a determina structuri ale moleculelor, dar **rezonanţa magnetică nucleară**, una din cele mai utile tehnici spectroscopice, realizează acest fapt, aşa cum se va explica în capitolul 18.

În spectroscopie se obişnuieşte să se exprime cantitativ radiaţia prin numărul de undă, $\tilde{\nu}$, al radiaţiei. Definiţia exactă a numărului de undă este $\tilde{\nu} = \nu/c$. Din definiţia lungimii de undă rezultă că în vid (unde radiaţia se deplasează cu viteza c) $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. Prin urmare, când lungimea de undă creşte, numărul de undă scade. Mai precis, numărul de undă poate fi considerat ca numărul de lungimi de undă complete ale radiaţiei care intră în unitatea de lungime (convenţional, 1 cm). Această interpretare este ilustrată în Fig. 0.5. Lumina vizibilă are un număr de undă de ordinul 10^4 cm^{-1}, corespunzător cu 10^4 lungimi de undă complete pe centimetru.

Motivul pentru care energiile se exprimă ca un număr de undă (prin $\tilde{\nu} = E/hc$) ar trebui să fie clar acum. Deoarece energia unui foton emis de o moleculă este egală cu diferenţa de energie a stărilor implicate în tranziţie, numărul de undă al radiaţiei este egal cu diferenţa de energii exprimate în

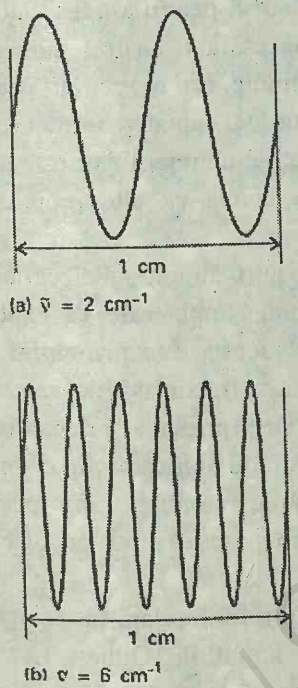


Fig. 0.5. Numărul de undă, $\tilde{\nu}$, reprezintă numărul de lungimi de undă pe unitatea de lungime (de obicei, pe centimetru). La scara indicată, radiaţia corespunde la numerele de undă a) 2 cm^{-1} şi b) 6 cm^{-1}. Se observă că, cu cât este mai scurtă lungimea de undă, cu atât este mai mare numărul de undă. Frecvenţa este proporţională cu numărul de undă: $\nu = \tilde{\nu} \cdot c$.

numere de undă. Astfel, raportarea energiilor stărilor prin numere de undă este întru totul adecvată când se tratează tranziţiile spectroscopice.

Structura atomică şi moleculară

O componentă majoră a chimiei fizice este capacitatea sa de a explica proprietăţile atomilor şi structura moleculelor. Aceste subiecte sunt tratate în capitolele 13 şi, respectiv, 14. Ideile mecanicii cuantice necesare pentru aceste abordări sunt introduse în capitolele 11 şi 12, împreună cu **ecuaţia lui Schrödinger**, ecuaţia fundamentală a mecanicii cuantice.

Descrierea structurii atomilor este un excelent exemplu al modului în care sunt folosite modelele în chimie şi cum se introduc parametrii pentru a exprima proprietăţile. Acesta este şi un bun exemplu de aplicare a mecanicii cuantice la sisteme de mare importanţă în chimie. Astfel, ecuaţia lui Schrödinger poate fi rezolvată exact pentru atomul de hidrogen şi foloseşte la introducerea şi ilustrarea a numeroase idei ale mecanicii cuantice, ca: orbitali, numere cuantice, moment unghiular. Totuşi, pentru a trece dincolo de acest atom simplu, monoelectronic, este necesară o analiză numerică sofisticată. Acest nivel de detaliere este de multe ori neadecvat pentru chimie, unde, în general, se preferă folosirea unor idei calitative introduse ca rezultat al observaţiilor empirice. Una din atribuţiile chimiei fizice este de a justifica folosirea acestor parametri şi de a-i corela cu alte proprietăţi fundamentale.

Atomul de hidrogen este luat ca un model pentru atomii polielectronici, şi pe baza structurii sale s-a construit o schemă simplă care va explica proprietăţile electronice cunoscute ale atomilor (acesta este **principiul de construire**). Abordarea se dovedeşte a fi deosebit de fructuoasă, deoarece ea serveşte la explicarea construirii tabelului periodic (prezentat în interiorul copertei de la sfârşitul cărţii), cel mai important tablou unificator din chimie. Se explică astfel şi tendinţele în proprietăţile atomilor, în special dimensiunile lor şi energiile implicate la îndepărtarea sau adăugarea electronilor pentru a forma ioni.

O abordare similară este dată pentru structura moleculară în capitolul 14. Vom vedea cum ideile simple elaborate iniţial de Gilbert Lewis, începând din 1916, asupra legăturilor chimice pot fi modelate în termenii orbitalilor. În legătură cu aceasta, este important să reţinem distincţia introdusă în cursurile de chimie elementară între legătura ionică şi legătura covalentă.

O **legătură ionică** se formează când unul sau mai mulţi electroni sunt transferaţi de la un atom la altul, iar ionii rezultaţi se atrag printr-o interacţiune coulombiană directă. Un exemplu tipic este structura cristalului de clorură de sodiu, o aranjare ordonată de cationi Na^+ şi anioni Cl^-. Ca şi în acest exemplu, legătura ionică nu este orientată şi conduce la agregate extinse de ioni şi la formarea unui solid ionic. Astfel de solide sunt în general dure, casante şi au puncte de topire ridicate. O **legătură covalentă** se formează când doi atomi pun în comun o pereche de electroni. Cel mai

BCU IASI / CENTRUL DE CHIMIE LIBRARY

simplu exemplu este legătura dintre cei doi atomi de hidrogen ai moleculei H_2. Când electronii sunt egal distribuiţi, legătura este nepolară (ca în moleculele H_2 şi Cl_2). Când perechea de electroni se repartizează inegal, legătura este polară (ca în HCl). O moleculă ca un întreg este sau nu polară (şi posedă un moment de dipol electric), în funcţie de compensarea legăturilor polare, ţinând seama de simetria moleculei. Astfel, benzenul este nepolar, întrucât legăturile C–H diametral opuse se compensează reciproc. Moleculele legate covalent sunt, de regulă, unităţi discrete, ca N_2 şi H_2O, dar cu toate acestea pot fi foarte mari. De exemplu, ADN-ul uman este o moleculă legată covalent, de câţiva metri lungime.

Această discuţie sugerează că simetria unei molecule este importantă în determinarea proprietăţilor sale fizice. Într-adevăr, consideraţiile asupra simetriei reprezintă o abordare eficientă pentru prevederea şi explicarea proprietăţilor moleculare, îndeosebi când sunt dezvoltate sistematic în cadrul **teoriei grupurilor** (capitolul 15). Consideraţiile de simetrie ajută nu numai la atribuirea proprietăţilor moleculare, dar sunt esenţiale pentru descrierea modernă a distribuţiei electronilor în molecule (teoria orbitalilor moleculari foloseşte în mare măsură consideraţiile de simetrie pentru a stabili care orbitali atomici se combină în orbitali moleculari) şi în spectroscopie pentru a decide care tranziţii au loc.

Proprietăţile de simetrie sunt de asemenea utile şi în tratarea solidelor, pentru atomi, ioni şi molecule ordonate simetric în cristale. În capitolul 21 se va ajunge la înţelegerea geometriei cristaline prin intermediul tehnicilor de difracţie. În capitolul 22 vom vedea, de asemenea, originea forţelor care menţin moleculele împreună în agregate, chiar dacă este saturată capacitatea lor de a forma legături chimice. Acesta este domeniul **forţelor intermoleculare**, care afectează nu numai structura solidelor, ci şi proprietăţile lichidelor şi gazelor reale. Mult mai puţin se cunoaşte despre lichide decât despre gaze şi solide (sau, cel puţin, descrierea proprietăţilor lor nu poate fi discutată în termeni simpli sau parametrizată asemeni celorlalte stări ale materiei) şi multitudinea modelelor va reflecta stadiul încă incipient în acest domeniu al chimiei fizice.

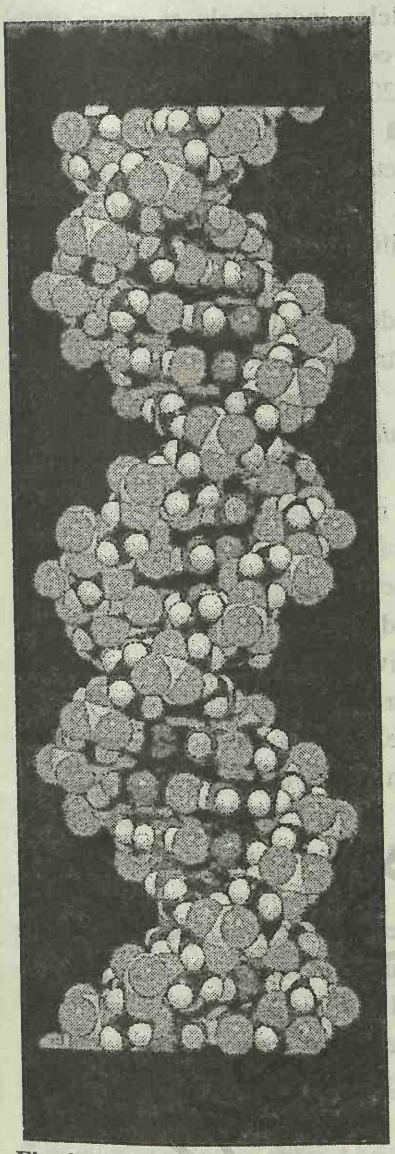


Fig. 0.6. Difracţia de raze X a condus la informaţii structurale extrem de detaliate asupra aranjării atomilor şi ionilor în cristale şi molecule. Informaţiile obţinute stau la baza simulării pe calculator a structurii moleculare, ca în această imagine a unui fragment de ADN.

Împrăştierea radiaţiei

Radiaţia electromagnetică poate interacţiona cu moleculele pentru a fi împrăştiată sau deviată de la direcţia sa iniţială. Dacă energia rămâne neschimbată în acest proces, împrăştierea se numeşte **elastică**. Dacă frecvenţa se modifică în timpul împrăştierii, atunci se spune că procesul este **neelastic**. Una dintre cele mai utile aplicaţii ale împrăştierii neelastice este **difracţia de raze X**, în care razele X împrăştiate de atomi individuali interferă între ele, conducând la un model caracteristic de intensităţi. Acest model poate fi interpretat prin poziţia atomilor în molecule şi aduce informaţii suplimentare asupra structurii moleculare (Fig. 0.6.).

Aproape toate progresele în biologia moleculară înregistrate în a doua jumătate a secolului al XX - lea îşi au originea în aplicarea acestei tehnici la

molecule importante in biochimie. Bazele acestei tehnici sunt descrise în capitolul 21. Notăm că, în timp ce spectroscopia examinează nivelele de energie din care se deduce structura moleculară, experimentele de împrăştiere explorează direct distribuţia electronilor.

Populaţiile nivelelor de energie

O problemă majoră tratată în chimia fizică este relaţia dintre nivelele de energie caracteristice atomilor şi moleculelor individuale şi proprietăţile probei ca un întreg. Această legătură este domeniul **termodinamicii statistice**, prezentată în capitolele 19 şi 20. Marea importanţă a acestui domeniu constă în faptul că realizează o unificare între conţinutul termodinamicii tratat în *Partea întâi* şi aspectele structurale şi spectroscopice tratate în *Partea a doua*. În felul acesta, se pot corela mărimi chimice caracteristice, cum sunt constantele de echilibru, cu nivelele de energie ale moleculelor determinate spectroscopic.

În acest stadiu ne vom convinge de utilitatea a două concluzii importante ale termodinamicii statistice, întrucât ele ne ajută să stabilim o legătură între mărimile termodinamice şi proprietăţile moleculare. (Într-adevăr, multe din *Interpretările moleculare* date în capitolele anterioare sunt deduse din materialul prezentat aici.) Una din concluzii se referă la numărul de molecule care ocupă fiecare nivel de energie; cealaltă este energia medie asociată cu fiecare tip de mişcare.

Considerăm mai întâi numărul de molecule de pe nivelele de energie disponibile ale unei probe, la o temperatură dată. Continua agitaţie termică a moleculelor asigură distribuţia lor pe toate nivelele de energie disponibile. O moleculă se poate găsi la un moment dat într-o anumită stare de energie, iar la momentul următor să treacă în altă stare. Deşi nu putem urmări starea energetică a unei singure molecule, putem vorbi de numărul **mediu** de molecule din fiecare stare, şi aceste numere medii rămân constante în timp dacă temperatura se menţine aceeaşi. Numărul mediu de molecule dintr-o stare se numeşte **populaţia** stării.

La $T = 0$, este ocupat doar nivelul cu energia cea mai joasă. (În toată lucrarea, simbolul T va desemna temperatura absolută, care începe cu 0 pentru temperatura cea mai joasă posibilă, de −273°C.) La creşterea temperaturii, unele molecule sunt excitate pe nivele de energie mai mare şi nivelele devin din ce în ce mai accesibile, pe măsură ce temperatura creşte în continuare (Fig. 0.7.).

Cu toate acestea, la orice temperatură există întotdeauna o populaţie mai mare într-o stare de energie joasă decât într-o stare de energie mai înaltă.

Formula de calcul a populaţiei stărilor de diferite energii se numeşte **distribuţia Boltzmann** şi a fost dedusă de Ludwig Boltzmann spre sfârşitul secolului al XIX - lea. Această formulă dă raportul numerelor de particule în stările cu energiile E_i şi E_j:

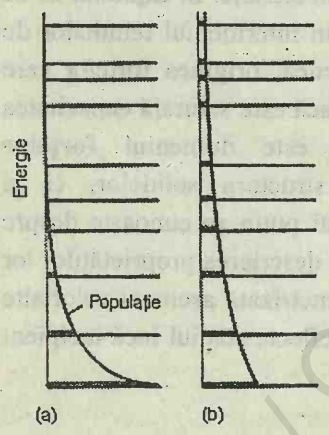


Fig. 0.7. Distribuţia Boltzmann prevede că populaţia unei stări scade exponenţial cu energia stării. a) La temperaturi scăzute, doar stările inferioare sunt semnificativ populate. b) La temperaturi mari există o populaţie semnificativă atât a stărilor de energie înaltă, cât şi a stărilor de energie joasă. La temperatura infinit, toate stările sunt egal populate.

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{\frac{-E_i - E_j}{kT}}$$

Constanta fundamentală k este **constanta Boltzmann** $k = 1{,}38\times10^{-23}$ J K^{-1}. Constanta Boltzmann se înlocuieşte cu constanta generală a gazelor $R = N_A k$, dacă energiile din distribuţia Boltzmann se înlocuiesc cu energiile molare.

Un detaliu important privind interpretarea distribuţiei Boltzmann se referă la populaţiile *stărilor*: se poate întâmpla ca diferite stări să aibă aceeaşi energie. Termenul ştiinţific pentru această echivalenţă este **degenerare.** Astfel, un pendul liber să oscileze în două dimensiuni poate avea stări degenerate (de exemplu, să oscileze în direcţia x cu o anumită amplitudine, sau să oscileze în direcţia y cu aceeaşi amplitudine). Întrucât distribuţia Boltzmann se referă la stări, toţi membrii unui set degenerat de stări vor avea aceeaşi populaţie. Să vedem pe scurt o consecinţă a acestui aspect.

Considerăm mai întâi distribuţia atomilor pe nivelele lor energetice disponibile. O separare tipică de energie între starea fundamentală şi prima stare excitată a unei molecule este de circa 3 eV, care corespunde la 300 kJ/mol. Într-o probă la 25°C (298 K), raportul populaţiilor celor două stări este de e^{-121}, sau 10^{-53}. Prin urmare, practic fiecare atom din probă este în starea sa fundamentală. Populaţia stării superioare creşte cu circa 1% din populaţia stării fundamentale numai dacă temperatura atinge 10^4°C. Distanţa dintre nivelele de energie de vibraţie este mult mai mică decât între nivelele electronice şi anume de circa 0,1 eV, corespunzând la 10 kJ mol^{-1}; cu toate acestea, la temperatura camerei este semnificativ populat doar nivelul cu energia cea mai joasă. Doar una din 10^4 molecule nu se află în stare fundamentală. Nivelele de energie de rotaţie sunt mult mai apropiate decât nivelele de energie de vibraţie (tipic, de circa 100 - 1000 ori mai apropiate), şi chiar la temperatura camerei, ne putem aştepta ca multe din stările de rotaţie să fie ocupate. Prin urmare, când se ia în considerare contribuţia mişcării de rotaţie la proprietăţile unei probe, trebuie să ţinem seama de faptul că moleculele ocupă un domeniu larg de stări diferite, unele rotindu-se rapid şi altele lent.

Distribuţia Boltzmann ia o formă specială când considerăm mişcarea de translaţie liberă a moleculelor de gaz ce nu interacţionează. Acum, diferite energii corespund la diferite viteze, astfel încât formula Boltzmann poate fi folosită pentru a prevedea proporţiile de molecule care au o anumită viteză la o temperatură dată. Distribuţia vitezelor se numeşte **distribuţia Maxwell** şi este ilustrată în Fig. 0.8.

Curba de distribuţie indică faptul că nivelele de energie de translaţie sunt puternic degenerate şi că, deşi populaţiile stărilor individuale scad cu creşterea energiei (şi deci a vitezei), există mult mai multe stări de o energie dată la energii mari. Se observă că partea asimptotică de la viteze mari este mai lungă la temperaturi înalte decât la temperaturi joase, ceea ce indică faptul că la temperaturi mari, mai multe molecule dintr-o probă au viteze mult mai mari decât media. Viteza corespunzătoare maximului din grafic

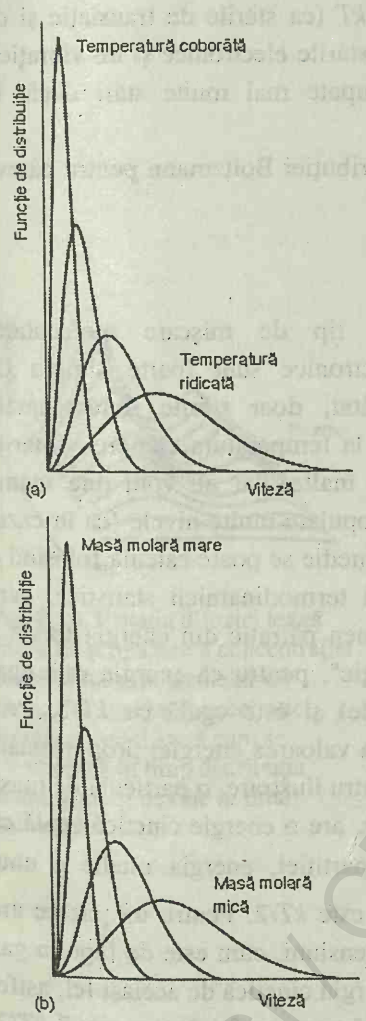
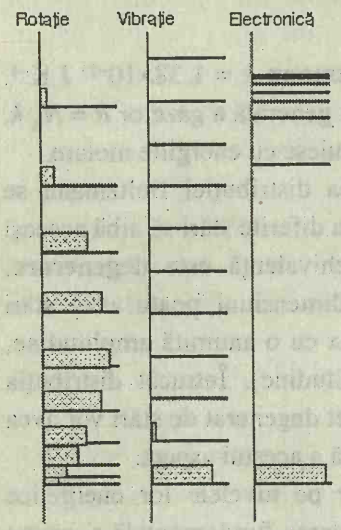


Fig. 0.8. Esenţa distribuţiei Maxwell a vitezelor moleculare este redată în aceste două diagrame (care au aceeaşi formă, dar semnificaţii diferite). a) Distribuţia vitezelor pentru o specie dată de molecule la diferite temperaturi. b) Distribuţia vitezelor pentru molecule cu mase diferite la aceeaşi temperatură.



Fig, 0.9. Distribuţia Boltzmann pentru trei tipuri de mişcare la o singură temperatură. Cele trei grupe de nivele sunt prezentate la scări diferite (vezi Fig. 0.4.). În majoritatea sistemelor, la temperatura camerei este populată numai starea electronică fundamentală, iar majoritatea moleculelor se găsesc şi în starea lor fundamentală de vibraţie. Multe stări de rotaţie sunt populate la temperatura camerei, deoarece nivelele de energie sunt foarte apropiate. Forma specială a distribuţiei stărilor de rotaţie provine din faptul că fiecare nivel de energie corespunde de fapt la un număr de stări degenerate, în care molecula se roteşte cu aceeaşi viteză, dar cu diferite orientări. Fiecare din aceste stări este populată conform distribuţiei Boltzmann, iar forma distribuţiei reflectă populaţia totală a fiecărui nivel.

este viteza cea mai probabilă, aceea care are probabilitatea cea mai mare de a fi găsită la o moleculă aleasă la întâmplare. Figura 0.8. arată, de asemenea, cum variază distribuţia cu masa pentru unii componenţi din aer la 25°C. Particulele mai uşoare se mişcă, în medie, mult mai rapid decât cele mai grele.

Cele mai importante trăsături ale distribuţiei Boltzmann pe care trebuie să le reţinem, sunt că distribuţia populaţiilor este o funcţie exponenţială de energie şi de temperatură şi că multe stări sunt semnificativ populate dacă sunt apropiate, în comparaţie cu valoarea kT (ca stările de translaţie şi de rotaţie), decât dacă sunt mai depărtate (ca stările electronice şi de vibraţie). În plus, la temperaturi ridicate, sunt ocupate mai multe stări decât la temperaturi joase.

Fig. 0.9 prezintă schematic forma distribuţiei Boltzmann pentru câteva seturi tipice de nivele de energie.

Echipartiţia

Considerăm acum energia fiecărui tip de mişcare moleculară. Contribuţiile mişcării de vibraţie şi electronice sunt foarte simplu de determinat, deoarece, după cum s-a arătat, doar stările fundamentale corespunzătoare sunt semnificativ ocupate la temperatura camerei. (Stările excitate vor fi ocupate la temperaturi mai înalte, dar nu vom ţine seama acum de această complicaţie.) Când sunt populate multe nivele (ca în cazul mişcării de translaţie şi de rotaţie), energia medie se poate calcula folosind o concluzie foarte simplă, dar foarte utilă a termodinamicii statistice, care precizează că energia medie a fiecărui termen pătratic din energia totală a unei molecule este aceeaşi (deci "echipartiţie", pentru că energia este egal repartizată peste toate modurile disponibile) şi este egală cu $kT/2$. Prin "termen pătratic" se înţelege o contribuţie la valoarea energiei proporţională cu pătratul unei viteze sau a unei poziţii. Pentru ilustrare, o particulă de masă m, care se deplasează liber, paralel cu axa x, are o energie cinetică egală cu $\frac{1}{2}mv_x^2$ şi deci, conform principiului echipartiţiei, energia medie a unui număr mare de molecule la temperatura T este $kT/2$. Pentru un gaz ce are moleculele în mişcare liberă în cele trei dimensiuni, cum este de fapt un gaz într-un recipient, există trei contribuţii la energia cinetică de acelaşi fel, astfel încât energia cinetică medie a unei molecule într-un astfel de gaz este $3\ kT/2$. Energia totală pentru un mol dintr-o astfel de probă este această energie medie înmulţită cu numărul lui Avogadro, sau $3\ RT/2$ (pentru că $R = N_A k$). Principiul implică, de asemenea, că energia medie de rotaţie este sumă de $kT/2$ pentru fiecare axă în jurul căreia se poate roti. Prin urmare, energia medie de rotaţie a unei molecule de CH_4 (care se poate roti în jurul a trei axe perpendiculare) este $3\ kT/2$. După cum s-a arătat, principiul echipartiţiei este neaplicabil la mişcările de vibraţie şi la tranziţiile electronice, unde sunt ocupate prea puţine stări pentru ca principiul să fie valabil.

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR PRAY

TRANSFORMARE

A treia abordare importantă a chimiei fizice este tratarea mecanismului transformării chimice. *Partea a treia* tratează detaliat modul în care au loc reacţiile chimice şi cum putem obţine informaţii asupra lor. Multe din subiectele tratate aici apelează la materialul prezentat în părţile anterioare, pentru că reacţiile chimice implică atât proprietăţile globale, cât şi o înţelegere detaliată a proceselor care au loc la nivel molecular.

Capitolul 24 introduce aspectele cele mai simple ale transformării, asociate cu mişcarea moleculelor dintr-o parte a unui sistem în alta. Acest subiect furnizează un alt exemplu bun de modelare, deoarece se poate folosi teoria cinetică a gazelor, introdusă în capitolul 1 pentru a construi o teorie cantitativă a transferului proprietăţilor în gaze: astfel de proprietăţi includ transportul de material, prin **difuziune** şi **efuziune**, **conductibilitatea termică** şi **viscozitatea**. O altă clasă de proprietăţi de transport este transportul de sarcină electrică, **conductibilitatea electrică**, prin ionii dintr-o soluţie. Vom vedea cum pot fi descrise aceste procese de transport şi corelate cu natura microscopică a soluţiilor. De fapt, mişcarea în fluide de orice fel poate fi redată în mod unitar prin stabilirea uneia dintre cele mai importante ecuaţii pentru descrierea materiei, **ecuaţia difuziei**. Această ecuaţie, care aparent seamănă cu ecuaţia lui Schrödinger, unifică tratarea proceselor în fluide, incluzând şi reacţiile chimice. Vom vedea că difuzia este încă un exemplu privind tendinţa materiei de a se răspândi haotic, iar ecuaţia difuziei este o relaţie între viteza de disipare într-o anumită regiune şi variaţia concentraţiei în spaţiu. Ecuaţia exprimă rezultatul plauzibil intuitiv potrivit căruia neuniformităţile în distribuţie tind să se netezească, iar distribuţia devine uniformă (Fig. 0.10).

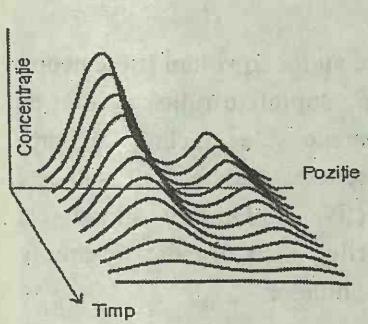


Fig. 0.10. Ecuaţia difuziei leagă viteza de propagare a concentraţiei neuniforme a moleculelor de variaţia spaţială a concentraţiei. Soluţia ecuaţiei arată cum se estompează în timp distribuţia neuniformă şi devine în final uniformă.

După tratarea acestor procese fizice este firesc să ne întoarcem la considerarea transformării chimice. Într-adevăr, acest subiect este atât de important, încât ocupă în cea mai mare parte toate celelalte capitole din carte. Chimia este, în esenţă, ştiinţa transformării. Iniţial, (în capitolul 25) vom examina cum se obţin informaţiile asupra vitezelor reacţiilor chimice, acesta fiind domeniul **cineticii chimice**. Rezultatele acestor investigaţii ne permit să legăm vitezele reacţiilor de concentraţiile reactanţilor şi produşilor, stabilind ecuaţii diferenţiale cunoscute ca **legi de viteză**. Aceste legi de viteză, constituite empiric prin cercetarea relaţiei dintre vitezele de reacţie şi concentraţiile speciilor, pot fi folosite în diverse moduri. În primul rând, ele reprezintă o indicaţie valoroasă (şi adesea, în cercetările mai vechi, singura indicaţie) asupra **mecanismului** unei reacţii, etapele moleculare prin care aceasta are loc. Dar, ecuaţiile de viteză sunt foarte interesante, după cum vom vedea în capitolul 26, deoarece soluţiile lor prevăd adesea o comportare cu totul neobişnuită, ca în cazul oscilaţiilor şi neregularităţilor în concentraţii. Astfel de consideraţii au stârnit recent un deosebit interes şi încă nu sunt complet elucidate.

BCU IASI / CENTRUL DE DOCUMENTARE

Totuşi, chimia fizică a dezvoltat abordări asupra mecanismelor reacţiilor chimice mai detaliate decât pot fi obţinute numai din considerarea ecuaţiilor de viteză. Legile de viteză sunt analoage cu proprietăţile globale tratate de termodinamică. Abordarea corespunzătoare unei interpretări moleculare a vitezelor de reacţie, (capitolul 27) caută să coreleze viteza unei reacţii chimice cu structurile moleculelor participante. Vom vedea că această corelare poate fi abordată în trei trepte. Prima este elaborarea unei teorii cinetice a gazelor, care tratează o reacţie ca rezultat al unei ciocniri energice; acesta este domeniul **teoriei ciocnirilor.** A doua, **teoria complexului activat**, foloseşte ideile termodinamicii statistice introduse în *Partea a doua* şi caută să stabilească o legătură între populaţia nivelelor energetice şi vitezele transformărilor pe care le pot suferi. A treia, **dinamica reacţiilor moleculare**, caută să prevadă vitezele de reacţie prin intermediul ecuaţiei Schrödinger: în esenţă, ea priveşte reacţia chimică ca pe o moleculă foarte flexibilă, în care atomii pot avea iniţial un aranjament ("reactanţi"), dar apoi se modifică într-un nou aranjament ("produşi").

Până aici s-a considerat că reacţiile chimice au loc în volum (tipic pentru un gaz sau o soluţie). Reacţiile speciilor de pe suprafeţe ridică o serie de probleme interesante şi importante, deoarece ele includ acţiunea **catalizatorilor** şi procesele care au loc la electrozi. Aceste două subiecte speciale sunt tratate în capitolele 28 şi, respectiv, 29. De fapt, suprafeţele joacă un rol special în chimie şi, cu acest prilej, s-au discutat trăsăturile generale ale acestora, incluzând şi suprafeţele lichidelor.

CONCLUZII

Această introducere a prezentat o vedere generală asupra chimiei fizice şi a principalelor sale domenii de abordare: **echilibrul, structura** şi **transformarea**. Trăsătura unificatoare centrală este rolul energiei, conservarea ei, disiparea ei în dezordine şi viteza cu care ea se poate acumula pentru a asigura reacţia chimică. Limbajul chimiei fizice este, în esenţă, acela al termodinamicii şi mecanicii cuantice, care cuprind proprietăţi globale şi, respectiv, proprietăţi moleculare individuale, precum şi unirea acestora în cadrul termodinamicii statistice. Tehnicile sunt, în primul rând, cele care înregistrează variaţiile de energie în termodinamică şi spectroscopie. Realizările chimiei fizice se regăsesc în propunerea de modele de comportare, şi elaborarea acestora în concordanţă cu experimentul. Demersul său final este o privire pătrunzătoare în adâncurile materiei, precum şi asupra transformărilor la care aceasta este supusă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PARTEA ÎNTÂI

ECHILIBRU

Partea întâi a acestei cărţi dezvoltă conceptele necesare pentru discutarea echilibrelor în chimie. Echilibrele includ atât transformările fizice, de exemplu topirea şi vaporizarea, precum şi reacţiile chimice şi procesele electrochimice. Tratarea este în termeni de termodinamică şi îndeosebi de entalpie şi entropie. Vom vedea că un punct de vedere unitar asupra echilibrului şi sensului proceselor spontane se poate obţine pe baza potenţialului chimic al substanţelor. Capitolele din Partea întâi *se ocupă cu proprietăţile macroscopice ale materiei ca un tot. În* Partea a doua *se vor interpreta aceste proprietăţi pe baza structurii moleculare a materiei.*

BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI // CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1 PROPRIETĂŢILE GAZELOR

Gazul perfect
1.1. Stările gazelor
1.2. Legile gazelor
1.3. Teoria cinetică a gazelor

Gaze reale
1.4. Interacţiuni moleculare
1.5. Ecuaţia van der Waals
1.6. Principiul stărilor corespondente

Verificarea cunoştinţelor

Acest capitol precizează proprietăţile gazelor, care vor fi folosite pretutindeni în text. Se începe cu explicarea unei versiuni idealizate a gazului, un gaz perfect, şi este prezentat modul în care ecuaţia sa de stare - poate cea mai importantă ecuaţie din chimia fizică - se verifică experimental. Se va interpreta apoi această relaţie între proprietăţile gazului pe baza teoriei cinetice, în care gazul este modelat ca un ansamblu de puncte materiale aflate în continuă mişcare haotică. Calculul ilustrează una din însuşirile chimiei fizice, de a lua un model conceptual şi a-l dezvolta într-o teorie verificată experimental. Se vor prezenta apoi gazele reale şi se vor analiza abaterile proprietăţilor lor de la cele ale unui gaz perfect. O dată în plus, este posibilă construirea unui model privind abaterile gazelor reale de la gazele perfecte, pe baza forţelor ce acţionează între molecule şi se va arăta cum se interpretează şi se aplică ecuaţia de stare van der Waals, care este o ecuaţie de stare aproximativă pentru gazele reale.

Cea mai simplă stare a materiei este un **gaz**, o formă a materiei ce umple orice vas pe care-l ocupă. Iniţial, vom considera numai gazele pure, dar în capitolul următor vom vedea că aceleaşi idei şi ecuaţii se aplică şi la amestecuri de gaze.

GAZUL PERFECT

Considerăm utilă descrierea unui gaz ca un ansamblu de molecule (sau atomi) în continuă mişcare dezordonată, haotică, cu viteze ce cresc cu creşterea temperaturii. Un gaz diferă de un lichid (în care moleculele, de asemenea, se mişcă haotic) prin aceea că moleculele unui gaz sunt mult mai depărtate unele de altele, cu excepţia momentelor de ciocnire, şi se deplasează practic independent. Se va folosi acest model calitativ pentru interpretarea observaţiilor experimentale ce urmează a fi descrise, iar în capitolul următor se va ilustra dezvoltarea modelului într-o teorie calitativă.

1.1. Stările gazelor

Spaţiul ocupat de o probă de gaz este **volumul** său V. **Numărul** de molecule existente în probă se exprimă prin **cantitatea de substanţă** (altfel spus, numărul de moli) n. Condiţiile unei probe de gaz (ca, de altfel, pentru

orice altă substanţă) impun specificarea **presiunii** p şi a **temperaturii** T. În prima parte a acestui paragraf vor fi explicate aceste proprietăţi.

Starea fizică a unei probe de substanţă se defineşte prin proprietăţile sale fizice, iar două probe ale unei substanţe care au aceleaşi proprietăţi fizice sunt în aceeaşi stare. Starea unui gaz pur, de exemplu, este specificată prin valorile volumului său a cantităţii de substanţă, presiunii, temperaturii, densităţii etc. Deşi această definiţie sugerează că pentru a defini o stare este necesară specificarea unui număr mare de proprietăţi, experimental s-a găsit că nu toate proprietăţile unei substanţe sunt independente. Astfel, s-a stabilit că este suficientă cunoaşterea numai a câtorva proprietăţi ale unei substanţe (de regulă, trei sau patru) şi atunci toate celelalte proprietăţi sunt fixate. Vom vedea, de exemplu, că starea unui gaz pur este specificată prin *trei* variabile (ca de pildă, volumul, cantitatea de substanţă şi temperatura), iar presiunea depinde de valorile celorlalte trei. Cu alte cuvinte, un gaz pur este descris de o **ecuaţie de stare**, care exprimă una din cele patru variabile prin celelalte trei. De exemplu, una din cele mai cunoscute ecuaţii de stare este aceea care descrie un gaz la presiuni scăzute:

$$p = \frac{nRT}{V} \qquad (1)$$

unde R este o constantă comună pentru toate gazele. Din această ecuaţie de stare rezultă că, dacă se cunosc valorile lui n, V şi T pentru o probă de gaz, atunci se poate stabili şi presiunea sa. În restul capitolului vor fi descrise şi alte ecuaţii ale gazelor, obţinute experimental sau propuse teoretic.

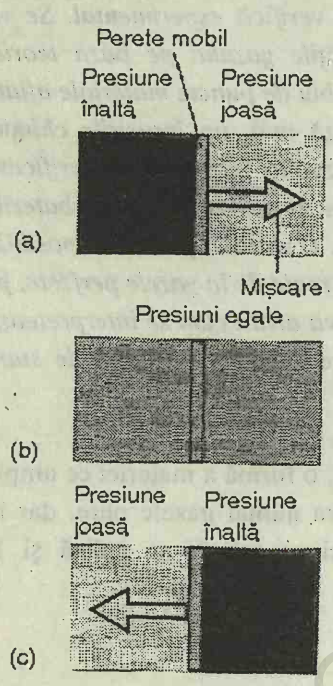


Fig. 1.1. (a), (c) Dacă o zonă cu presiune mare este separată de o zonă cu presiune mică printr-un perete mobil, acesta va fi împins într-o parte sau alta. (b) Dar dacă cele două presiuni sunt identice, peretele nu se va deplasa. Aceasta este condiţia de echilibru mecanic între cele două zone.

Presiunea

Presiunea se defineşte ca forţa pe unitatea de suprafaţă. Cu cât forţa care acţionează pe o suprafaţă dată este mai mare, cu atât presiunea este mai mare. Originea forţei exercitate de un gaz constă în ciocnirea necontenită a moleculelor de pereţii vasului. Ciocnirile sunt atât de frecvente, încât ele exercită o forţă practic constantă, care se manifestă ca o presiune constantă.

Dacă două gaze se află în compartimente separate printr-un perete comun mobil (Fig. 1.1), atunci gazul cu presiune mai mare va deplasa peretele şi va comprima gazul cu presiune mai mică. Presiunea primului gaz va scădea, a celuilalt gaz va creşte până se va atinge un stadiu în care cele două presiuni sunt egale, iar peretele nu mai are tendinţă de deplasare. Această condiţie de egalare a presiunii este o stare de **echilibru mecanic** între cele două gaze. Valoarea numerică a presiunii unui gaz este deci o indicaţie că vasul care conţine un gaz este în echilibru mecanic cu un alt gaz de care este despărţit printr-un perete mobil.

Unitatea SI de presiune este **pascalul** (Pa) şi se defineşte ca 1 newton pe metru pătrat:

$$1\ \text{Pa} = 1\ \text{N m}^{-2}$$

Mai sunt încă frecvent folosite unităţile: **bar, atmosfera** (atm) şi **Torr**:

1 bar = 10^5 Pa = 100 kPa
1 atm = 101,325 kPa
1 atm = 760 Torr

Toate aceste relaţii sunt exacte. O presiune de 10^5 Pa (1 bar) este presiunea standard pentru datele de referinţă şi se va nota cu p^θ:

$p^\theta = 10^5$ Pa.

Torrul este aproape egal cu **milimetrul coloană de mercur** (mm Hg), 1 mm Hg se defineşte ca presiunea exercitată de o coloană de mercur cu înălţimea de 1 mm. În majoritatea cazurilor aceste două unităţi pot fi schimbate între ele.

Exemplul 1.1. *Calcularea presiunii*

Presupunem că Isaac Newton cântărea 65 kg. Să se calculeze presiunea pe care o exercita pe pământ când era încălţat cu (a) bocanci cu tălpi, de arie totală de 250 cm^2 în contact cu solul, (b) patine, cu aria totală de 2,0 cm^2.

Metoda. Se ştie că presiunea este forţa pe unitatea de suprafaţă, şi deci trebuie calculată forţa pe care Newton o exercita pe pământ şi apoi s-o împărţim la aria pe care se exercita forţa. Pentru a calcula forţa, trebuie să ştim (din fizica elementară) că forţa pe care un obiect de masă m o exercită în jos, pe suprafaţa Pământului este $F = mg$, unde g este acceleraţia gravitaţională, 9,81 ms^{-2}. Reamintim că 1N = 1kg m s^{-1} şi 1Pa = 1N m^{-2}.

Rezolvare. Forţa exercitată de Newton este:

$F = 65 \text{ kg} \times 9{,}81 \text{ m s}^{-1} = 6{,}4\times10^2 \text{ N}$

Forţa este aceeaşi indiferent de încălţămintea folosită. Presiunea exercitată în fiecare caz este $p = F/A$, unde A este aria pe care acţionează forţa. Deci:

(a) $p = \dfrac{6{,}4\times10^2 \text{ N}}{2{,}50\times10^{-2} \text{ m}^2} = 2{,}6\times10^4 \text{ Pa}$ sau 26 kPa

(b) $p = \dfrac{6{,}4\times10^2 \text{ N}}{2{,}0\times10^{-4} \text{ m}^2} = 3{,}2\times10^6 \text{ Pa}$ sau 3,2 MPa

Comentariu. O presiune de 26 kPa corespunde la 0,26 atm, iar o presiune de 3,2 MPa la 31 atm.

Exerciţiul E1.1. Să se calculeze presiunea exercitată pe suprafaţa Pământului de o masă de 1,0 kg, prin vârful unui ac cu suprafaţa de $1{,}0\times10^{-2}$ mm^2.

[$9{,}8\times10^2$ MPa; $9{,}7\times10^3$ atm]

Presiunea exercitată de atmosferă se măsoară cu **barometrul**. Varianta originală a unui barometru (inventat de Torricelli, un student al lui Galileo) era un tub cu mercur răsturnat, închis la capătul superior. Când coloana de mercur este în echilibru mecanic cu atmosfera, presiunea de la baza sa este egală cu presiunea exercitată de atmosferă. Rezultă că înălţimea coloanei de mercur este proporţională cu presiunea externă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemplul 1.2. *Calcularea presiunii exercitate de o coloană de lichid*

Să se calculeze presiunea la baza unei coloane de lichid, cu densitatea ρ şi înălţimea h de la suprafaţa Pământului.

Metoda. Se ştie că pentru calculul presiunii trebuie calculată forţa exercitată pe o suprafaţă dată şi se împarte apoi această forţă la suprafaţă. Pentru a calcula forţa exercitată de un obiect (solid sau lichid) trebuie să cunoaştem masa lui şi să înmulţim apoi masa cu acceleraţia gravitaţională g. Pentru a calcula masa unui lichid cu o densitate dată, trebuie înmulţită densitatea cu volumul lichidului (masa = densitatea × volum). Deci, prima etapă este calcularea volumului unei coloane de lichid.

Rezolvare. Considerăm o coloană cu aria secţiunii A; atunci volumul său este Ah. Masa acestei coloane de lichid cu densitatea ρ este:

$$m = \rho \times Ah$$

Forţa exercitată de coloana acestei mase la baza ei este:

$$F = mg = \rho Ah \times g$$

Presiunea este această forţă împărţită la suprafaţa pe care ea acţionează, care este aria (A) a secţiunii coloanei:

$$p = \frac{\text{forţă}}{\text{suprafaţă}} = \frac{\rho gAh}{A} = \rho gh$$

Comentariu. Constatăm că presiunea este independentă de forma secţiunii coloanei. Masa coloanei creşte cu suprafaţa dar în aceeaşi proporţie creşte şi suprafaţa pe care acţionează forţa, iar cele două efecte se compensează.

Exerciţiul E1.2 Să se calculeze presiunea la baza unei coloane cu lungimea l, care face un unghi θ cu verticala. [$p = \rho glcos\theta$]

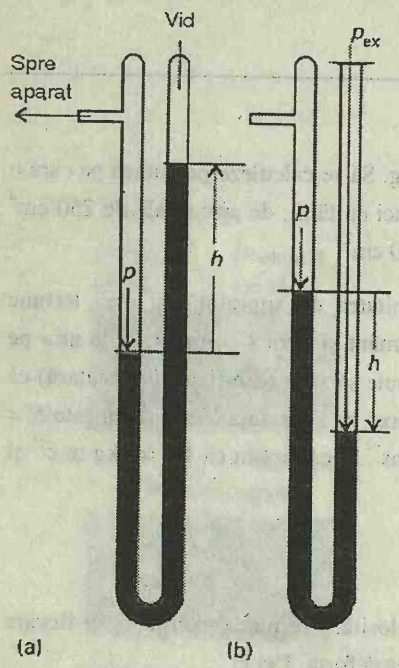


Fig. 1.2. Două versiuni ale unui manometru folosit pentru măsurarea presiunii unei probe de gaz. (a) Diferenţa de înălţime h a celor două coloane, din manometrul cu tub închis, este proporţională cu presiunea probei şi $p = \rho gh$, unde ρ este densitatea lichidului. (b) Diferenţa de înălţime a coloanelor din manometrul cu tub deschis este proporţională cu diferenţa de presiune dintre probă şi presiunea atmosferică p_{ex}. În exemplul arătat, presiunea probei este mai mică decât presiunea atmosferică.

Presiunea unei probe de gaz dintr-un container se măsoară cu un **manometru** (Fig. 1.2). În forma sa cea mai simplă, un manometru este un tub în formă de U, umplut cu un lichid de volatilitate scăzută (ca uleiul de silicon). Când sistemul a atins echilibrul mecanic, presiunea probei de gaz p echilibrează presiunea exercitată de coloana de lichid, egală cu ρ gh, dacă înălţimea coloanei de lichid este h, la care se adaugă presiunea externă p_{ex}, dacă tubul este deschis în atmosferă:

$$p = p_{ex} + \rho gh \qquad (2)$$

Rezultă că presiunea probei poate fi obţinută prin măsurarea înălţimii coloanei şi notând presiunea externă. La presiuni scăzute se folosesc tehnici mai sofisticate, ţinându-se seama în acest caz şi de presiunea de vapori a fluidului manometric. Aceste metode mai precise prevăd înregistrarea devierii unei diafragme, mecanic sau electric, sau măsurarea variaţiei unei proprietăţi electrice sensibile la presiune.

Temperatura

Conceptul de temperatură provine din observaţia că o variaţie în starea

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

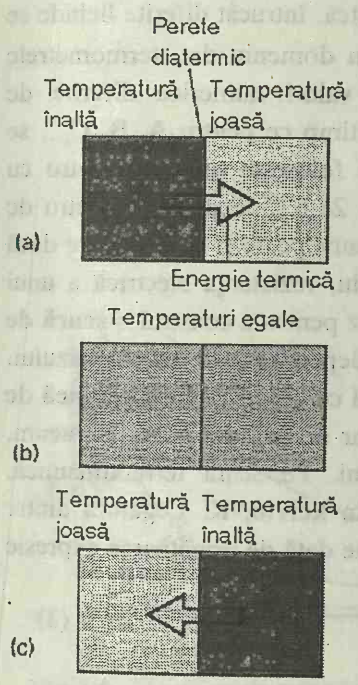


Fig. 1.3. (a), (c) Energia trece sub formă de căldură dintr-o zonă cu temperatură mai mare către una cu temperatură mai mică, dacă cele două părţi sunt în contact printr-un perete diatermic. (b) Dacă însă cele două zone au temperaturi identice, nu are loc un transfer net de energie sub formă de căldură, chiar dacă cele două părţi sunt separate printr-un perete diatermic. Ultima condiţie corespunde la echilibrul termic.

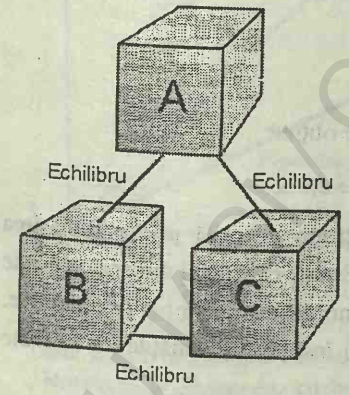


Fig. 1.4. Experienţa redată de principiul zero al termodinamicii este că, dacă un obiect A este în echilibru termic cu B, iar B este în echilibru termic cu C, atunci C este în echilibru termic cu A.

fizică (de exemplu, o variaţie de volum) poate avea loc când două obiecte sunt în contact unul cu celălalt (ca atunci când un metal înroşit este aruncat în apă). În §2.1 se va arăta că o variaţie de stare poate fi interpretată ca urmare a unui transfer de energie sub formă de căldură de la un obiect la celălalt. **Temperatura** este proprietatea care indică *direcţia* de transfer a energiei, iar dacă energia trece de la A la B, spunem că A are o temperatură mai mare decât B (Fig. 1.3). Se va dovedi utilă distincţia dintre două tipuri de pereţi care pot separa obiectele. Un perete este **diatermic** dacă se observă o variaţie de stare când se aduc în contact două obiecte la temperaturi diferite (cuvântul *dia* provine din limba greacă şi înseamnă "prin"). Un recipient metalic are pereţi diatermici. Un perete este **adiabatic** când nu are loc nici o schimbare, chiar dacă cele două obiecte au temperaturi diferite. Un vas Dewar este un bun exemplu pentru un recipient cu pereţii adiabatici.

Dacă nu are loc nici o schimbare când cele două obiecte A şi B sunt în contact prin pereţi diatermici, atunci se spune că A şi B sunt în **echilibru termic** unul cu celălalt. Considerăm că un obiect A (care poate fi o bucată de fier) este în echilibru termic cu un obiect B (o bucată de cupru), şi că B mai este în echilibru termic şi cu un alt obiect C (un balon cu apă). Experimental s-a găsit că şi A cu C sunt în echilibru termic, când sunt puse în contact (Fig. 1.4). Această observaţie este rezumată în următorul enunţ:

Principiul zero al termodinamicii. Dacă A este în echilibru termic cu B, iar B este în echilibru termic cu C, atunci şi C este în echilibru termic cu A.

În ştiinţă, o **lege** este o generalizare a experienţei, iar principiul zero exprimă comportarea observată la corpurile în contact termic prin pereţi diatermici.

Importanţa principiului zero constă în faptul că este principiul fundamental care ne permite construirea unui **termometru**, adică a unui dispozitiv care indică o variaţie de temperatură printr-o variaţie a unei proprietăţi fizice (de ex. lungimea unei coloane de mercur). Astfel, presupunem că B este un capilar de sticlă ce conţine mercur. Atunci, dacă A este în contact cu B, coloana de mercur din B are o anumită lungime. Conform principiului zero, dacă lungimea coloanei de mercur din B este aceeaşi când este pusă în contact cu un alt obiect C, atunci se poate prevedea că nu va avea loc nici o schimbare de stare pentru A şi C în contact, indiferent de compoziţia acestora. Mai mult, se poate folosi lungimea coloanei de mercur ca o măsură a temperaturilor lui A şi C.

Relaţia dintre valoarea numerică a temperaturii şi proprietatea aleasă pentru măsurare este arbitrară. La începuturile termometriei (ca de altfel şi în practica actuală de laborator), temperaturile erau corelate cu lungimea unei coloane de lichid, iar diferenţa de lungime indicată, când termometrul a fost mai întâi în contact cu gheaţă care se topeşte şi apoi cu apă la fierbere, s-a împărţit în 100 diviziuni numite "grade", punctul inferior fiind notat cu 0. Aceasta a condus la **scara Celsius** de temperatură. Temperaturile Celsius se

notează cu θ şi se exprimă în °C. Cu toate acestea, întrucât diferite lichide se dilată diferit şi nu întotdeauna uniform pe un domeniu dat, termometrele confecţionate din diferite materiale indică valori numerice diferite de temperatură între punctele lui fixe. Astfel, în timp ce pentru A, B, C,... se poate atribui temperatura de 28,7°C când se foloseşte un termometru cu mercur în sticlă, ele pot avea temperatura de 28,8°C la un termometru de alcool în sticlă. Variaţia în aprecierea temperaturii poate fi şi mai mare dacă se folosesc şi măsurători electrice, de exemplu, rezistenţa electrică a unui conductor. Se poate folosi şi presiunea unui gaz pentru a construi o **scară de temperatură a gazului perfect**, care este independentă de natura gazului. Scara gazului perfect, la rândul ei, este identică cu **scara termodinamică de temperatură**, care se va introduce în §4.6, dar se va folosi chiar de acum, pentru a evita proliferarea diferiţilor termeni. Pe scara termodinamică, temperatura este notată cu T şi se exprimă în **kelvin**, K. Legătura dintre temperatura Celsius şi aceea termodinamică este dată de următoarea expresie exactă:

$$T/\mathrm{K} = \theta/^{\circ}\mathrm{C} + 273{,}15 \qquad (3)$$

Adică, 0°C corespunde la 273 K.

Exemplul 1.3. *Trecerea temperaturii dintr-o scară într-alta*

Să se exprime 25°C ca o temperatură în grade kelvin.

Metoda. Acest exemplu este banal numeric, dar este dat pentru a ilustra convenţia pentru scrierea relaţiilor, ca în ec. 3. Se foloseşte procedeul numit "calcul dimensional", prin care o mărime fizică (de ex. temperatura θ) este produsul dintre o valoare numerică (25) şi o unitate (°C). Adică, 25°C reprezintă 25×°C. Prin urmare, θ /°C reprezintă mărimea fizică (25×°C) împărţită la unitatea (°C). Ambii membri ai ec. 3 sunt deci numere pure, iar expresia poate fi prelucrată asemănător cu orice expresie aritmetică între numere.

Rezolvare. Întrucât $\theta/^{\circ}\mathrm{C} = 25$, din ec. 3 rezultă că:

$$T/\mathrm{K} = 25 + 273{,}15 = 298$$

Înmulţind în ambele părţi ale ecuaţiei cu unitatea K se obţine:

$$T = 298\,\mathrm{K}$$

Comentariu. Calculul dimensional este o cale extrem de utilă pentru urmărirea unităţilor şi va fi folosit ori de câte ori va fi nevoie. Esenţa calculului dimensional este tratarea unităţilor ca mărimi algebrice, care pot fi înmulţite sau împărţite ca numerele. Valorile numerice ale tuturor mărimilor fizice vor fi însoţite de unităţile lor în toate etapele unui calcul.

Exerciţiul E1.3. Să se folosească rezultatul obţinut în exemplul 1.2 ($p = \rho g h$) pentru a calcula (folosind calculul dimensional) presiunea la baza unei coloane de apă înaltă de 1,0 m, densitatea fiind 1,0 g cm^{-3}. [9,8 kPa]

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA

1.2. Legile gazelor

Ecuaţia de stare a unui gaz la presiune scăzută a fost stabilită prin combinarea unei serii de rezultate experimentale, obţinute începând din secolul al XVII-lea. În continuare vor fi prezentate aceste legi şi se va arăta modul în care ele se pot combina într-o singură ecuaţie generală de stare.

Legi particulare ale gazelor

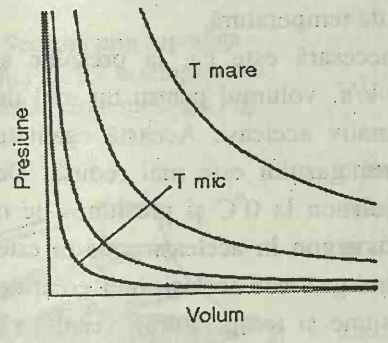


Fig. 1.5. Dependenţele presiune - volum ale unei cantităţi date de gaz perfect la diferite temperaturi. Fiecare curbă este o hiperbolă ($p \propto 1/V$) şi se numeşte *izotermă*.

Robert Boyle, lucrând la sugestia unui corespondent, John Townley, a arătat în 1661, cu o bună aproximaţie, că pentru o anumită cantitate de gaz aflat la temperatură constantă, presiunea şi volumul sunt date de:

Legea lui Boyle: pV = constant (4)°

Variaţia de volum a unei probe de gaz, când variază presiunea, este ilustrată în Fig. 1.5. Fiecare curbă din diagramă corespunde la o singură temperatură şi de aceea se numeşte **izotermă** (de la cuvântul grecesc pentru "aceeaşi căldură"). Conform legii lui Boyle, izotermele gazelor sunt hiperbole (grafice ale lui y în funcţie de x, cu xy = constant). Acum se ştie că legea lui Boyle este valabilă numai la presiuni scăzute iar gazele reale au izoterme hiperbolice numai la limita $p \to 0$. Legea lui Boyle este deci o **lege limită**, o lege care este strict valabilă numai la limita de presiune scăzută. Astfel de ecuaţii, valabile în acest sens limitativ, vor fi desemnate printr-un indice superior ataşat numărului ecuaţiei, ca în ec. 4.

Explicaţia moleculară a legii lui Boyle poate fi dedusă din faptul că, dacă volumul unei probe se reduce la jumătate, atunci vor exista de două ori mai multe molecule pe unitatea de volum. În consecinţă, un număr dublu de molecule se ciocnesc de perete într-o anumită perioadă de timp, astfel încât forţa medie exercitată pe pereţi se dublează. Deci, când volumul se reduce la jumătate, presiunea gazului se dublează, iar $p \times V$ este constant. Motivul pentru care legea lui Boyle se aplică la toate gazele, indiferent de natura lor chimică (atâta timp cât presiunea este redusă) este că, la presiuni mici, în medie, moleculele sunt atât de îndepărtate, încât ele nu mai exercită nici o influenţă unele asupra altora şi se deplasează independent.

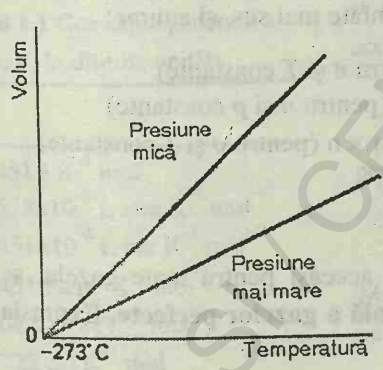


Fig. 1.6. Variaţia volumului unei cantităţi fixate de gaz cu temperatura este liniară la presiune constantă. Notăm că în fiecare caz curbele se extrapolează pentru volumul zero la −273°C.

Savantul francez Jacques Charles a stabilit o altă proprietate empirică (bazată pe observaţii experimentale) importantă a gazelor. El a studiat efectul temperaturii asupra unei probe de gaz menţinute la o presiune redusă şi a găsit că volumul variază liniar cu temperatura, indiferent de natura gazului.

V = constant × (θ + 273°C) (la presiune constantă)

(Reamintim că θ este temperatura pe scara Celsius). Variaţia liniară a volumului cu temperatura redată de această expresie este ilustrată în Fig. 1.6. Liniile sunt exemple de **izobare** întrucât arată variaţia proprietăţilor la presiune constantă. Legea lui Charles sugerează că volumul oricărui gaz ar trebui să se extrapoleze la θ = −273°C şi, prin urmare, −273°C este un zero natural pe o scară fundamentală de temperatură. După cum s-a arătat deja, o

scară cu 0 situat la –273°C este echivalentă cu temperatura termodinamică introdusă de Kelvin, astfel încât legea lui Charles se poate scrie în forma:

Legea lui Charles: V = constant × T (la presiune constantă) (5)°

Explicaţia moleculară a legii lui Charles constă în faptul că, prin ridicarea temperaturii unui gaz, creşte viteza medie a moleculelor sale. Moleculele se ciocnesc mai frecvent de pereţi şi au astfel un impact mai puternic. Prin urmare, ele se întorc la pereţi, iar gazul va ocupa un volum mai mare decât cel iniţial. O problemă pe care o lăsăm pentru mai târziu este de ce variaţia de volum depinde atât de simplu de temperatură.

O ultimă informaţie experimentală necesară este că, la presiune şi temperatură date, volumele molare ($V_m = V/n$, volumul pentru un mol de molecule) ale tuturor gazelor sunt aproximativ aceleaşi. Această egalitate devine cu atât mai precisă cu cât presiunea gazului este mai redusă. De exemplu, volumul molar al dioxidului de carbon la 0°C şi presiunea de o atmosferă este de 22,26 L mol^{-1}, iar pentru argon în aceleaşi condiţii este 22,09 L mol^{-1}. Întrucât volumul molar al unui gaz este acelaşi, indiferent de natura gazului (în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură), rezultă că volumul total al unei probe de gaz este proporţional cu cantitatea prezentă (în moli), iar constanta de proporţionalitate este independentă de natura gazului:

V = constant × n (la presiune şi temperatură constante) (6)°

Această concluzie reprezintă o formulare modernă a **principiului lui Avogadro**, conform căruia volume egale de gaze la aceeaşi presiune şi temperatură conţin acelaşi număr de molecule.

Legea generală a gazelor perfecte

Cele trei observaţii experimentale prezentate mai sus, şi anume:

1. Legea lui Boyle: pV = constant (pentru n şi T constante)
2. Legea lui Charles: V = constant × T (pentru n şi p constante)
3. Principiul lui Avogadro: V = constant × n (pentru p şi T constante)

pot fi combinate într-o singură expresie:

pV = constant × nT

Constanta, care experimental s-a găsit aceeaşi pentru toate gazele, se notează cu R şi se numeşte **constanta generală a gazelor perfecte**. Expresia combinată:

$pV = nRT$ (7)°

se numeşte **ecuaţia generală a gazelor perfecte**. Ea este o ecuaţie de stare *aproximativă* pentru orice gaz şi devine cu atât mai exactă, cu cât presiunea gazului este mai aproape de zero. Un gaz care respectă exact ec. 7 în orice condiţii se numeşte **un gaz perfect** (sau gaz ideal). Un **gaz real** se comportă cu atât mai asemănător cu un gaz perfect, cu cât presiunea sa este mai scăzută, şi este descris exact de ec. 7 la limita $p \to 0$.

Suprafaţa din Fig. 1.7 este o diagramă a presiunii unei cantităţi fixe de gaz perfect reprezentată în funcţie de volumul său şi de temperatura

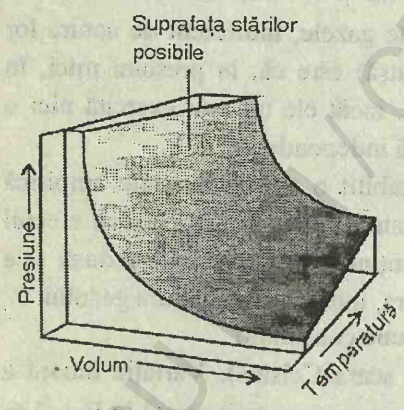


Fig. 1.7. O regiune din suprafaţa p, V, T a unei cantităţi date de gaz perfect. Punctele ce formează suprafaţa reprezintă singurele stări în care poate exista gazul.

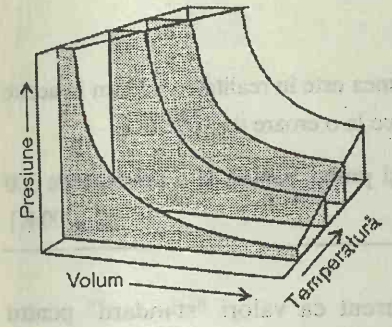


Fig. 1.8. Secţiuni prin suprafaţa indicată în Fig. 1.7 la temperatură constantă dau izotermele din Fig. 1.5.

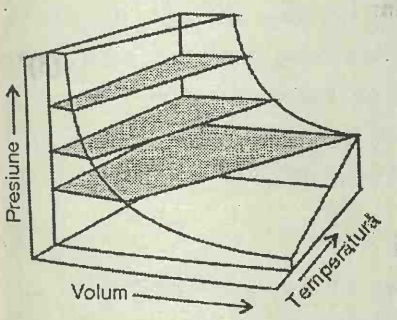


Fig. 1.9. Secţiuni prin suprafaţa din Fig. 1.7 la presiune constantă dau dreptele indicate în Fig. 1.6.

Tabelul 1.1 Constanta generală a gazelor, R, în diferite unităţi

R
8,31451 J K^{-1} mol^{-1}
8,20578×10^{-2} L atm K^{-1} mol^{-1}
8,31451×10^{-2} L bar K^{-1} mol^{-1}
8,31451 Pa m^3 K^{-1} mol^{-1}
62,364 L Torr K^{-1} mol^{-1}
1,98722 cal K^{-1} mol^{-1}

termodinamică, conform ec. 7. Suprafaţa descrie numai stările posibile ale unui gaz perfect: gazul nu poate exista în stări ce nu corespund punctelor de pe suprafaţă. Izotermele din Fig. 1.5 şi izobarele din Fig. 1.6 corespund la secţiuni prin suprafaţă, indicate în figurile 1.8 şi, respectiv, 1.9.

Valoarea constantei R a gazelor poate fi obţinută prin evaluarea raportului pV/nT pentru un gaz la limita de presiune zero (pentru a garanta că se comportă perfect). Totuşi, o valoare mai precisă se poate obţine prin măsurarea vitezei sunetului într-un gaz la presiune scăzută şi extrapolarea valorii sale pentru presiunea zero. Cea mai bună valoare, unanim acceptată este:

$$R = 8{,}31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Valorile lui R exprimate în alte unităţi, utile în practică, se dau în tabelul 1.1

Ecuaţia generală a gazelor perfecte este de cea mai mare importanţă în chimia fizică, întrucât se foloseşte pentru deducerea unui mare număr de relaţii folosite în termodinamică. De asemenea, are o deosebită importanţă practică pentru calculul proprietăţilor unui gaz într-o mare varietate de condiţii.

Exemplul 1.4. *Folosirea ecuaţiei gazelor perfecte*

Într-un proces industrial, azotul este încălzit la 500 K, într-un vas la volum constant. Dacă el intră în vas la o presiune de 100 atm şi temperatura de 300 K, ce presiune ar exercita la temperatura de lucru, dacă s-ar comporta ca un gaz perfect?

Metoda. Când avem de rezolvat o problemă de gaze perfecte, soluţia poate fi, de regulă, găsită prin rearanjarea ec. 7 într-o formă care explicitează mărimea necunoscută în funcţie de datele problemei. În unele cazuri (cum este şi cel de faţă) nu se dau toate proprietăţile fizice (nu s-a spus nimic despre cantitate sau volum), dar această deficienţă poate fi depăşită scriind ecuaţia:

$$\frac{pV}{nT} = R$$

pentru ambele seturi de condiţii, observând că R este o constantă. Atunci:

$$\frac{p_1V_1}{n_1T_1} = \frac{p_2V_2}{n_2T_2}$$

Mărimile constante (în acest caz cantitatea de gaz şi volumul) se simplifică şi se pot substitui datele în expresia rezultată.

Rezolvare. Simplificarea numerelor de moli ($n_1 = n_2$) şi a volumelor ($V_1 = V_2$) conduce la expresia:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

care se poate rearanja în:

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1$$

Substituind datele se obţine:

BCU IASI OPEN UNIVERSITY LIBRARY

$$p_2 = \frac{500\,\text{K}}{300\,\text{K}} \times 100\,\text{atm} = 167\,\text{atm}$$

Comentariu. Experimental se constată că presiunea este în realitate 183 atm în aceste condiţii; deci ipoteza că gazul este perfect conduce la o eroare de 10%.

Exerciţiul E1.4. Care ar fi temperatura aceleiaşi probe, supusă la o presiune de 300 atm ? [900 K]

Două seturi de condiţii se folosesc curent ca valori "standard" pentru raportarea datelor. Una este **temperatura şi presiunea standard** (TPS), care corespunde la 0°C şi 1 atm. Cealaltă este **temperatura şi presiunea ambiantă standard** (TPAS), care corespunde la 25°C (mai precis la 298,15 K) şi 10^5 Pa (adică p^θ). Volumele molare ale unui gaz perfect în aceste condiţii se obţin prin substituirea valorilor în:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{(nRT/p)}{n} = \frac{RT}{p} \qquad (8)^\circ$$

Atunci:

TPS: $V_m = 22{,}414\ \text{L mol}^{-1}$

TPAS: $V_m = 24{,}789\ \text{L mol}^{-1}$

Se va nota volumul molar la TPAS prin V_m^θ.

Legea lui Dalton

Considerăm acum proprietăţile amestecurilor de gaze, (de exemplu, atmosfera şi se constată că se aplică ecuaţii similare cu cele valabile pentru un singur gaz. Aceasta nu este deloc surprinzător, întrucât aceeaşi lege limită $pV = nRT$ se aplică la fiecare gaz pur, astfel că ne putem aştepta ca ea să se aplice şi la amestecul de gaze. În acest capitol ne vom limita la gaze care nu reacţionează la amestecare.

Problema care se pune la amestecurile gazoase este ce contribuţie aduce fiecare gaz component la presiunea totală a probei. În secolul al XIX-lea, John Dalton[1], prin experienţele întreprinse, a găsit răspunsul la această întrebare şi l-a formulat într-o lege.

Legea lui Dalton: Presiunea exercitată de un amestec de gaze perfecte este suma presiunilor exercitate de gazele individuale dacă fiecare ar ocupa singur acelaşi volum.

Presiunea exercitată de un gaz, dacă ar ocupa singur tot vasul şi s-ar comporta perfect, se numeşte **presiune parţială** a gazului. (Se va da o definiţie mai generală, care este aplicabilă şi gazelor reale). Adică, dacă o

[1] John Dalton (1766 - 1844) este iniţiatorul ipotezei atomiste şi tot după Dalton s-a introdus conceptul de "daltonism" (boală de care el a suferit şi pe care a descris-o). Deşi a trăit extrem de retras, era celebru prin experimentele sale, precum şi pentru remarcabila sa putere de ilustrare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

anumită cantitate de H_2 exercită o presiune de 0,25 atm când este prezent singur în tot recipientul, şi o anumită cantitate de N_2 exercită 0,80 atm când se află singur în acelaşi vas, la aceeaşi temperatură, atunci presiunea totală când sunt prezente ambele gaze este egală cu suma celor două presiuni parţiale sau 1,05 atm. Mai general, dacă presiunea parţială a unui gaz perfect A este p_A, a unui gaz perfect B este p_B ş.a.m.d. atunci, presiunea totală când toate gazele ocupă acelaşi container, la aceeaşi presiune este:

$$p = p_A + p_B + ... = \sum_J p_J \qquad (9a)^o$$

unde, pentru fiecare substanţă:

$$p_J = \frac{n_J RT}{V} \qquad (9b)^o$$

Presiunea parţială p_A este forţa exercitată pe unitatea de suprafaţă de perete de către moleculele gazului A, p_B este la fel, forţa exercitată pe unitatea de suprafaţă de către moleculele B etc. Prin urmare, legea lui Dalton presupune că forţa totală pe unitatea de suprafaţă exercitată de moleculele de gaz este suma forţelor exercitate pe unitatea de suprafaţă de către fiecare specie din amestec. Legea lui Dalton este valabilă dacă forţele exercitate de moleculele unui gaz nu sunt afectate de prezenţa altui gaz şi reprezintă deci o descriere a gazelor perfecte.

Exemplul 1.5. *Folosirea legii lui Dalton.*

Un vas cu volumul de 10,0 L conţine 1,00 mol N_2 şi 3,00 moli H_2 la 298 K. Care este presiunea totală a fiecărui component, dacă se comportă ca un gaz perfect?

Metoda. Datele sunt: volumul, cantitatea şi temperatura fiecărui gaz; există deci suficiente informaţii pentru a folosi ecuaţia de stare a gazelor perfecte la calculul presiunii parţiale a fiecărui component. Dacă o cantitate n_A dintr-un gaz perfect A ocupă un vas de volum V la o temperatură T, atunci presiunea sa este $p_A = n_A(RT/V)$ Dacă în schimb, o cantitate n_B din alt gaz B, ocupă vasul, atunci presiunea sa este $p_B = n_B(RT/V)$. Presiunea totală când ambele gaze ocupă simultan acelaşi vas este:

$$p = p_A + p_B = (n_A + n_B)\frac{RT}{V}$$

Rezolvare. În aceste condiţii:

$$\frac{RT}{V} = \frac{(8{,}206 \times 10^{-2}\,\text{L atm K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}) \times (298\,\text{K})}{10{,}0\,\text{L}} = 2{,}45\,\text{atm mol}^{-1}$$

Rezultă că:

$$p(N_2) = 1{,}00\,\text{mol} \times 2{,}45\,\text{atm mol}^{-1} = 2{,}45\,\text{atm}$$

$$p(H_2) = 3{,}00\,\text{mol} \times 2{,}45\,\text{atm mol}^{-1} = 7{,}35\,\text{atm}$$

iar presiunea totală este:

$$p = 2{,}45\ \text{atm} + 7{,}35\ \text{atm} = 9{,}80\ \text{atm}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exerciţiul E1.5. Să se calculeze presiunea totală când 1,00 mol N_2 şi 2,00 moli O_2 se adaugă în acelaşi vas (cu azotul şi hidrogenul aflate în interior) la 298 K.

[17,1 atm]

Fracţii molare şi presiuni parţiale

Se poate merge mai departe cu tratarea amestecurilor de gaze reale, prin introducerea **fracţiei molare**, x_J, a fiecărui component J. Fracţia molară x_J într-un amestec este numărul de moli de component J prezent (n_J), exprimat ca o fracţie din numărul total de moli (n) din probă:

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad \text{cu } n = n_A + n_B + .. \tag{10}$$

Când componentul J lipseşte, $x_J = 0$; când există numai component J, $x_J = 1$. Un amestec de 1,0 mol N_2 şi 3,0 moli H_2, deci în total 4,0 moli de amestec, corespunde la fracţiile molare 0,25 pentru N_2 şi 0,75 pentru H_2. Din definiţia lui x_J rezultă că, pentru orice compoziţie a amestecului:

$$x_A + x_B = 1 \tag{11}$$

Să definim acum presiunea parţială p_J a unui gaz într-un amestec (orice gaz, nu neapărat un gaz perfect), prin:

$$p_J = x_J p \tag{12}$$

unde p este presiunea totală a amestecului. Din ec. 11 rezultă că suma presiunilor parţiale este egală cu presiunea totală (atât pentru gaze perfecte, cât şi reale):

$$p_A + p_B + ... = (x_A + x_B + ...)p = p$$

Fig. 1.10 arată modul în care presiunile parţiale ale unui amestec binar (sau bicomponent) contribuie la presiunea totală, când fracţia molară a unui component creşte de la 0 la 1.

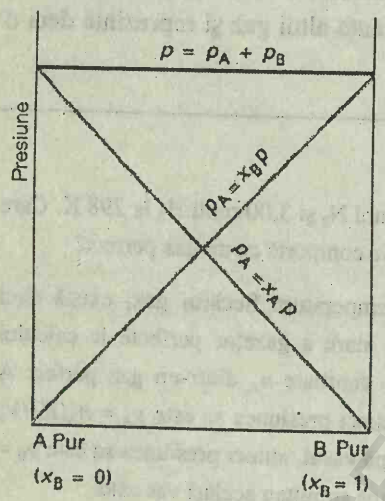


Fig. 1.10. Presiunile parţiale p_A şi p_B ale unui amestec binar de gaze (ideale sau reale) cu presiunea totală p, când compoziţiile variază de la A pur la B pur. Suma presiunilor parţiale este egală cu presiunea totală. Dacă gazele sunt perfecte, atunci presiunea parţială este chiar presiunea pe care ar exercita-o fiecare gaz, dacă ar fi fost singur în recipient.

Exemplul 1.6. *Calcularea presiunilor parţiale*

Compoziţia în procente de masă a aerului uscat la nivelul mării este aproximativ următoarea: 75,5 (N_2); 23,2 (O_2); 1,3 (Ar). Care este presiunea parţială a fiecărui component, dacă presiunea totală este de 1,00 atm ?

Metoda. Presiunile parţiale sunt definite prin ec. 12, din care se poate vedea de ce date avem nevoie. Mai întâi trebuie calculate fracţiile molare, definite prin ec. 10. Numărul de moli dintr-un component dintr-o probă de masă m este m/M. Fracţiile molare sunt independente de masa totală a probei, prin urmare se poate alege 100 g (care facilitează trecerea de la procentele de masă).

Rezolvare. Numerele de moli din fiecare component aflat în 100 g de aer sunt:

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$n(N_2) = \frac{(100\,g) \times 0{,}755}{28{,}02\,g\,mol^{-1}} = 2{,}69\,moli$$

$$n(O_2) = \frac{(100\,g) \times 0{,}232}{32{,}00\,g\,mol^{-1}} = 0{,}725\,moli$$

$$n(Ar) = \frac{(100\,g) \times 0{,}013}{39{,}95\,g\,mol^{-1}} = 0{,}033\,moli$$

Întrucât numărul total de moli este n = 3,45 moli, fracţiile molare şi presiunile parţiale (obţinute prin înmulţirea fracţiei molare cu presiunea totală de 1,00 atm) sunt:

	N_2	O_2	Ar
Fracţie molară:	0,780	0,210	0,0096
Presiune parţială / atm	0,780	0,210	0,0096

Comentariu. Nu s-a presupus că gazele sunt perfecte; presiunile parţiale se *definesc* ca $p_J = x_J p$ pentru orice gaz.

Exerciţiul E1.6. Dacă se ţine seama şi de dioxidul de carbon, procentele de masă sunt: 75,52 (N_2), 23,15 (O_2), 1,28 (Ar) şi 0,046 (CO_2). Care sunt presiunile parţiale, dacă presiunea totală este de 0,900 atm ? [0,703; 0,189; 0,0084; 0,00027 atm]

Pentru a confirma că definiţia presiunii parţiale din ec. 12 este compatibilă cu interpretarea presiunii parţiale ca presiunea pe care ar exercita-o un gaz perfect dacă s-ar afla singur în vas, se scrie că $p = nRT/V$ şi $x_J = n_J/n$ în ec. 12 şi se obţine:

$$p_J = \frac{n_J}{n} \times \frac{nRT}{V} = \frac{n_J RT}{V}$$

în acord cu ec. 9b. Este important de reamintit că presiunea parţială se defineşte prin ec. 12 pentru orice gaz, dar este egală cu presiunea exercitată de gazul singur numai în cazul unui gaz *perfect*.

1.3. Teoria cinetică a gazelor

S-a arătat că proprietăţile unui gaz perfect pot fi interpretate calitativ printr-un model în care moleculele de gaz se află în continuă mişcare haotică. Se va exprima acum cantitativ acest model, în termenii **teoriei cinetice a gazelor**, în care s-a presupus că singura contribuţie la energia gazului provine din energiile cinetice ale moleculelor (adică, energia potenţială de interacţiune
dintre molecule are o contribuţie neglijabilă la energia totală a gazului).
Teoria cinetică a gazelor se bazează pe următoarele trei ipoteze:

1. Gazul este alcătuit din molecule de masă m şi diametru d, în continuă mişcare haotică.
2. Dimensiunea moleculelor este neglijabilă (în sensul că diametrele lor sunt mult mai mici decât distanţa medie parcursă între ciocniri).
3. Moleculele nu interacţionează, cu excepţia ciocnirilor perfect elastice, când distanţa dintre centrele lor este egală cu d.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O **ciocnire elastică** este aceea în care energia cinetică de translaţie a unei molecule este aceeaşi înainte şi după ciocnire, deci nu se transferă energie către modurile sale interne de mişcare.

Forţa de ciocnire

În teoria cinetică a gazelor se foloseşte un alt concept fizic şi anume, **impulsul** unei molecule, definit ca produsul dintre masa şi viteza sa. Impulsul este important, întrucât el determină impactul unei molecule când se ciocneşte de un perete şi, prin urmare, contribuţia acelei molecule la presiunea gazului. Pe scurt, cu cât impulsul unei molecule este mai mare, cu atât este mai mare forţa pe care o exercită pe un perete în timpul unei ciocniri. Corelaţia cantitativă dintre impulsul unei molecule şi forţa pe care o exercită în timpul unei ciocniri este dată de una din legile de mişcare ale lui Newton, care stabileşte că forţa este egală cu viteza de variaţie a impulsului. Prin urmare, variaţia impulsului unui număr mare de molecule într-un interval scurt determină o forţă mare. Principiul de calcul este deci evaluarea vitezei de variaţie a impulsului moleculelor de gaz şi apoi interpretarea sa ca forţa exercitată de molecule pe pereţii vasului. Calculul efectiv implică următoarele trei etape:

1. Calcularea variaţiei de impuls la ciocnirea unei molecule de perete.
2. Calcularea numărului total de ciocniri de un perete cu suprafaţă dată, într-un anumit interval de timp.
3. Conversia variaţiei totale de impuls în forţă pe unitatea de suprafaţă.

Detaliile de calcul se dau în următoarea *Justificare*; rezultă că presiunea este legată de volumul V, numărul de moli n şi masa molară M prin ecuaţia:

$$pV = \tfrac{1}{3}nMc^2 \qquad (13)^o$$

Mărimea c este **radical din viteza pătratică medie** a moleculelor:

$$c = (\langle v_x^2\rangle^2 + \langle v_y^2\rangle^2 + \langle v_z^2\rangle^2)^{\frac{1}{2}} \qquad (14)$$

unde v_x, etc. este componenta x a vitezei, iar $\langle ... \rangle$ desemnează o valoare medie.

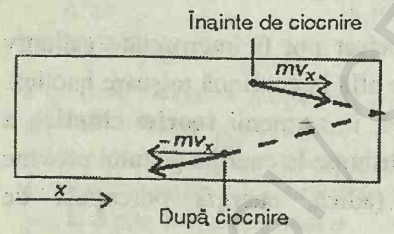


Fig. 1.11. Presiunea unui gaz provine din impactul moleculelor sale de pereţi. Într-o ciocnire elastică a unei molecule de un perete perpendicular pe axa x, componenta x a vitezei se inversează, dar componentele y şi z rămân neschimbate.

JUSTIFICARE

Considerăm schema din Fig. 1.11. Când o particulă de masă m, care se deplasează cu o viteză v_x, paralel cu axa x, se ciocneşte de peretele din dreapta şi apoi se reflectă, impulsul său variază de la mv_x, înainte de ciocnire, la $-mv_x$, după ciocnire (când se deplasează în direcţie opusă). Variaţia impulsului este deci $2mv_x$ pentru fiecare ciocnire (componentele z şi y sunt neschimbate). Dar în intervalul de timp Δt, mai multe molecule se ciocnesc de perete şi deci variaţia totală a impulsului este produsul dintre variaţia impulsului fiecărei molecule şi numărul de molecule care ating peretele în acest interval.

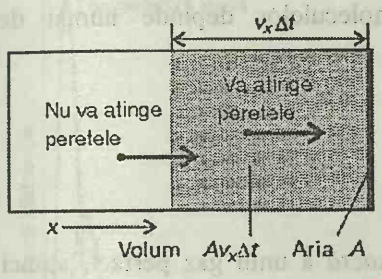


Fig. 1.12. O moleculă va atinge peretele din dreapta într-un interval Δt dacă se află pe distanţa $v_x\Delta t$ de perete şi se deplasează spre dreapta.

Vom calcula acum numărul de molecule care ciocnesc peretele în intervalul Δt. Întrucât o moleculă cu viteza v, poate parcurge o distanţă $v_x\Delta t$ în lungul axei x în intervalul Δt, toate moleculele situate pe distanţa $v_x\Delta t$ de perete îl vor ciocni, dacă se deplasează spre el (Fig. 1.12). Rezultă că, dacă aria peretelui este A, atunci toate particulele din volumul $A\times v_x\Delta t$ vor atinge peretele (dacă se deplasează spre el). Dacă numărul de particule din unitatea de volum este nN_A/V, unde n este numărul de moli şi N_A - numărul lui Avogadro, atunci numărul de particule din volumul $Av_x\Delta t$ este $(nN_A/V)\times Av_x\Delta t$.

În medie, în orice moment, jumătate de particule se deplasează spre dreapta şi cealaltă jumătate spre stânga. Prin urmare, numărul mediu de ciocniri de perete în intervalul Δt este $\frac{1}{2}nN_Av_x\Delta t/V$. Variaţia totală de impuls în acest interval este produsul dintre acest număr şi variaţia $2mv_x$:

$$\text{Variaţia impulsului} = \frac{nN_AAv_x\Delta t}{2V}\times 2mv_x = \frac{nN_AmAv_x^2\Delta t}{V}$$

Produsul dintre masa unei molecule m şi numărul lui Avogadro este masa molară M a substanţei, deci:

$$\text{Variaţia impulsului} = \frac{nMv_x^2A\Delta t}{V}$$

Pentru a găsi forţa, se va calcula apoi viteza de variaţie a impulsului, care se obţine împărţind variaţia impulsului la intervalul de timp Δt în care aceasta are loc:

$$\text{Viteza de variaţie a impulsului} = \frac{nMv_x^2A}{V}$$

Această viteză de variaţie a impulsului este egală cu forţa (din legea a doua de mişcare a lui Newton). Rezultă că presiunea, adică forţa pe unitatea de suprafaţă, este:

$$\text{Presiunea} = \frac{nMv_x^2}{V}$$

Nu toate moleculele se mişcă însă cu aceeaşi viteză, astfel că presiunea detectată p este media (notată cu $\langle\ldots\rangle$) mărimii calculate:

$$p = \frac{nM\langle v_x^2\rangle}{V} \quad \text{sau} \quad pV = nM\langle v_x^2\rangle$$

Această expresie este asemănătoare cu ecuaţia de stare a gazelor perfecte.

Întrucât moleculele se deplasează haotic (nu are loc o curgere netă într-o anumită direcţie), viteza medie în lungul axei x este aceeaşi cu viteza pe direcţiile y şi z. Rezultă atunci din ec. 14 că:

$$c = \sqrt{3\langle v_x^2\rangle} \quad \text{adică} \quad \langle v_x^2\rangle = \tfrac{1}{3}c^2$$

Prin urmare,

$$pV = \tfrac{1}{3}nMc^2$$

ca în ec. 13.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ec. 13 este unul din rezultatele fundamentale ale teoriei cinetice. Dacă radical din viteza pătratică medie a moleculelor depinde numai de temperatură, atunci la temperatură constantă

pV = constant

ceea ce reprezintă tocmai legea lui Boyle.

Viteze moleculare

Dacă ec. 13 este o ecuaţie de stare *exactă* a unui gaz perfect, atunci partea dreaptă a ecuaţiei trebuie să fie egală cu *nRT*. Ca aceasta să fie adevărat, trebuie ca radical din viteza pătratică medie a moleculelor unui gaz la o temperatură dată să fie:

$$c = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (15)^{o}$$

Se poate conchide că *radicalul din viteza pătratică medie a moleculelor unui gaz este proporţional cu rădăcina pătrată a temperaturii şi invers proporţional cu rădăcina pătrată a masei molare.* Adică, cu cât temperatura este mai mare, cu atât moleculele se deplasează mai rapid şi, la o temperatură dată, moleculele grele se deplasează mai lent decât moleculele uşoare.

Ecuaţia 15 poate fi folosită pentru calculul vitezelor pătratice medii ale moleculelor de orice masă molară. De exemplu, întrucât masa molară a CO_2 este 44,01 g mol^{-1}, se găseşte că la 298 K:

$$c = \left(\frac{3 \times (8{,}3145\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}) \times (298\ \mathrm{K})}{44{,}01 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}}\right)^{1/2} = 411\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

(Pentru obţinerea acestui rezultat s-a folosit 1J = 1 kg $m^2 s^{-2}$). Nu este întâmplător că radicalul din viteza pătratică medie nu este prea diferit de viteza sunetului în aer, care este de cca. 340 m s^{-1} la nivelul mării. Undele sonore sunt unde de presiune şi, pentru propagarea lor, moleculele gazului trebuie să se deplaseze pentru a forma regiuni de presiune ridicată şi coborâtă. Prin urmare, este de aşteptat ca viteza sunetului să fie similară cu viteza medie a moleculelor de gaz.

Ecuaţia 15 este o expresie pentru viteza pătratică medie a moleculelor. Cu toate acestea, într-un gaz real vitezele moleculelor individuale se întind pe un domeniu larg, iar ciocnirile din gaz redistribuie continuu vitezele între molecule. Înaintea unei ciocniri, o anumită moleculă se poate mişca rapid, dar după o ciocnire, ea poate fi accelerată la o viteză foarte mare, ca apoi să fie încetinită din nou la ciocnirea următoare. Fracţia de molecule care au viteze cuprinse în intervalul s şi $s + ds$ este proporţională cu lărgimea domeniului şi se scrie $f(s)\,ds$, unde f, care variază cu viteza s, se numeşte **distribuţia** vitezelor. Forma precisă a funcţiei f a fost dedusă de James Clerk Maxwell (vezi *Anexa 1*) şi este:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

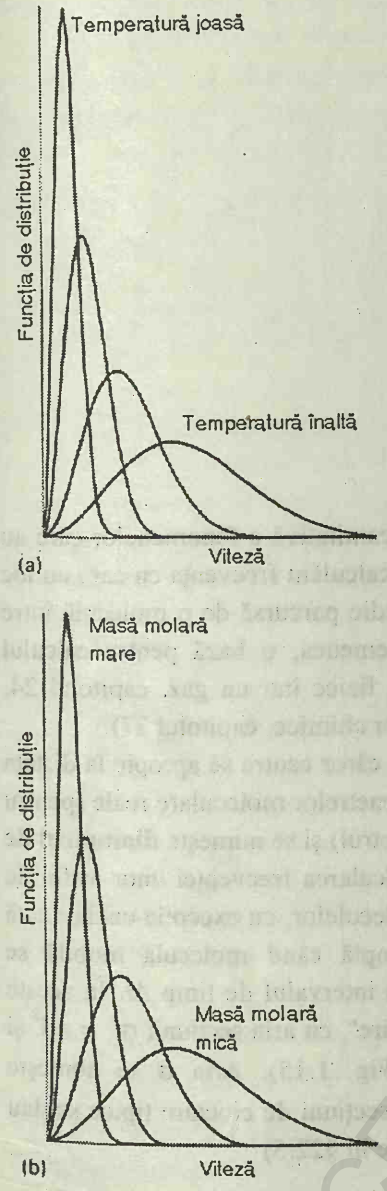


Fig. 1.13. Distribuţia vitezelor moleculare cu (a) temperatura şi (b) masa moleculară. Observăm că viteza cea mai probabilă (corespunzătoare maximului distribuţiei) creşte cu temperatura şi cu scăderea masei moleculare şi, totdată distribuţia devine mai largă.

$$f(s) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} s^2 e^{-Ms^2/2RT} \qquad (16)^o$$

Această expresie se numeşte **distribuţia Maxwell a vitezelor**. Figura 1.13, care reprezintă trăsăturile principale ale distribuţiei Maxwell, arată că distribuţia vitezelor se lărgeşte la creşterea temperaturii. Moleculele mai uşoare au o distribuţie mai largă a vitezelor decât moleculele mai grele.

Exemplul 1.7. *Calcularea vitezei medii a moleculelor*

Care este viteza medie $\bar{c}$ a moleculelor de N_2 din aer la 25^0 C ?

Metoda. Se cere să calculăm *viteza medie* şi nu viteza pătratică medie. O valoare medie se calculează înmulţind fiecare viteză cu fracţia de molecule care au acea viteză şi apoi adunând toate aceste produse. Dacă viteza variază continuu, suma se înlocuieşte cu o integrală. Pentru a folosi această aproximare aici, observăm că fracţia de molecule cu viteze cuprinse în intervalul s şi $s + ds$ este $f(s)\,ds$, şi deci produsul acestei fracţii cu viteza este $sf(s)\,ds$. Viteza medie $\bar{c}$ se calculează din integrala:

$$\bar{c} = \int_0^\infty sf(s)ds$$

cu f dat de ec. 16.

Rezolvare. Integrala cerută este:

$$\bar{c} = \int_0^\infty sf(s)ds = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \int_0^\infty s^3 e^{-Ms^2/2RT}\,ds = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \times \frac{1}{2}\left(\frac{2RT}{M}\right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

Pentru evaluarea integralei s-a folosit rezultatul cunoscut:

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2a^2}$$

Substituirea datelor conduce la:

$$\bar{c} = \left(\frac{8\times(8{,}3145\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})\times(298\mathrm{K})}{\pi\times(28{,}02\times10^{-3}\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}}\right) = 475\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

Exerciţiul E1.7. Să se evalueze viteza pătratică medie a moleculelor prin integrare. Se va folosi integrala:

$$\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2}\,dx = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2} \qquad [c = (3RT/M)^{1/2},\ 515\ \mathrm{m\,s^{-1}}]$$

Distribuţia Maxwell a fost verificată experimental. De exemplu, vitezele moleculare pot fi măsurate direct cu ajutorul unui selector de viteze prezentat în Fig. 1.14. Discurile rotative prezintă nişte diafragme, care permit trecerea doar a acelor molecule care trec între ele cu o anumită viteză, iar numărul de molecule poate fi determinat cu ajutorul unui detector.

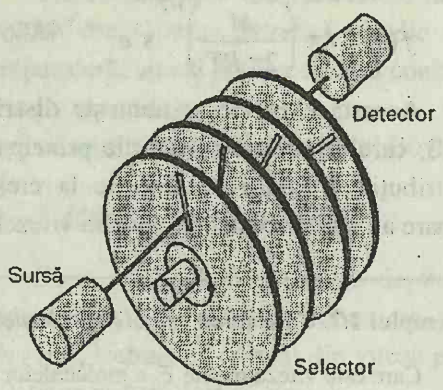


Fig. 1.14. Un selector de viteze. Moleculele sunt emise de o sursă (care poate fi un cuptor cu un mic orificiu într-un perete) şi trec ca un fascicul prin discurile rotative. Numai moleculele care se deplasează cu viteza necesară pentru a trece prin diafragmele discurilor rotitoare ating detectorul. Astfel, numărul de molecule lente poate fi determinat rotind mai încet discurile, iar numărul moleculelor rapide - prin rotirea mai rapidă a discurilor.

Ciocniri intermoleculare

Teoria cinetică ne permite şi o tratare cantitativă a fenomenelor care au loc într-un gaz. În particular, ne permite să calculăm frecvenţa cu care au loc ciocnirile moleculare precum şi distanţa medie parcursă de o moleculă între ciocniri. (Această teorie furnizează, de asemenea, o bază pentru calculul vitezelor cu care se transportă proprietăţile fizice într-un gaz, capitolul 24, precum şi pentru evaluarea vitezelor reacţiilor chimice, capitolul 27).

Considerăm ciocnite două molecule ale căror centre se apropie la distaţa d una de alta. Mărimea d este de ordinul diametrelor moleculare reale (pentru sfere rigide impenetrabile, d este chiar diametrul) şi se numeşte **diametrul de ciocnire**. Cea mai simplă aproximare în calcularea frecvenţei unor astfel de ciocniri este îngheţarea poziţiilor tuturor moleculelor, cu excepţia uneia, luată ca reper. Să urmărim atunci ce se întâmplă când molecula mobilă se deplasează prin gaz cu o viteză medie $\bar{c}$ în intervalul de timp Δt. În aceste condiţii, ea traversează un "cilindru de ciocnire", cu aria secţiunii $\sigma = \pi d^2$ şi lungimea $\bar{c}\,\Delta t$, deci de volum $\sigma\ \bar{c}\,\Delta t$ (Fig. 1.15). Aria σ se numeşte **secţiune de ciocnire** a moleculelor. Câteva secţiuni de ciocnire tipice se dau în tabelul 1.2 (obţinute prin metodele descrise în §22.5)

Tabelul 1.2 Secţiuni de ciocnire

	σ / nm^2
Benzen, C_6H_6	0,88
Dioxid de carbon CO_2	0,52
Heliu, He	0,21
Azot, N_2	0,43

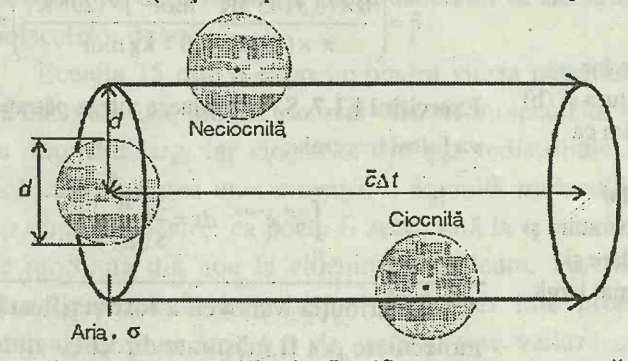


Fig. 1.15. Într-un interval de timp Δt, o moleculă traversează un cilindru de rază d şi lungime $\bar{c}\,\Delta t$. În acest timp, ea întâlneşte celelalte molecule cu centrele situate în interiorul tubului şi fiecare astfel de întâlnire este considerată o ciocnire. Practic, cilindrul nu este drept, ci îşi schimbă direcţia după fiecare ciocnire. Cu toate acestea, volumul străbătut este acelaşi şi varianta cu cilindrul drept poate fi folosită ca o bază de calcul.

Aşa cum se va arăta în *Justificarea* care urmează, teoria cinetică poate fi folosită pentru a deduce **frecvenţa de ciocnire** z, definită ca numărul de ciocniri pe care o moleculă le efectuează în unitatea de timp, când N molecule se află într-un volum V, şi dată de relaţia:

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$z=\sqrt{2}\,\sigma\bar{c}\times\frac{N}{V} \qquad (17a)^o$$

Sau, în funcţie de presiune:

$$z=\sqrt{2}\,\sigma\,\bar{c}\times\frac{p}{kT} \qquad (17b)^o$$

În această expresie, k este **constanta Boltzmann:**

$$k=\frac{R}{N_A}=1{,}38066\times10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$$

JUSTIFICARE

Numărul de molecule cu centrele situate în interiorul tubului de ciocnire este dat de volumul tubului înmulţit cu numărul de molecule din unitatea de volum N/V, deci este $(N/V)\sigma\bar{c}\,\Delta t$. Numărul de ciocniri efectuate în intervalul de timp Δt este egal cu acest număr, şi deci numărul de ciocniri în unitatea de timp este $(N/V)\sigma\bar{c}$. Cu toate acestea, moleculele nu sunt fixe şi de aceea se va folosi viteza **relativă** a moleculelor care se ciocnesc:

$$\bar{c}_{rel}=\sqrt{2}\times\bar{c}$$

unde $\bar{c}$ a fost calculat în exemplul 1.7 şi este:

$$\bar{c}=\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

Prin urmare:

$$z=\sqrt{2}\,\sigma\,\bar{c}\times\frac{N}{V}$$

Expresia în funcţie de presiunea gazului s-a obţinut folosind ecuaţia generală a gazelor perfecte:

$$\frac{N}{V}=\frac{nN_A}{V}=\frac{pN_A}{RT}=\frac{p}{kT}$$

Ecuaţia 17a arată că frecvenţa de ciocnire creşte cu creşterea temperaturii într-o probă menţinută la volum constant, întrucât viteza medie creşte cu temperatura. Pe de altă parte, ec. 17b arată că, la temperatură constantă, frecvenţa de ciocnire este proporţională cu presiunea. O astfel de proporţionalitate este plauzibilă, pentru că, cu cât presiunea este mai mare, cu atât este mai mare numărul de molecule din probă, iar frecvenţa cu care ele se ciocnesc este mai mare, chiar dacă viteza lor medie este constantă. Pentru o moleculă de N_2 dintr-o probă menţinută la 1 atm şi 25°C (ca în aerul de la nivelul mării într-o zi caldă), frecvenţa de ciocnire este de cca. $5\times10^9\ s^{-1}$, deci într-o secundă, o anumită moleculă se ciocneşte de aproximativ 5×10^9 ori. Acum putem să apreciem *scara de timp* a evenimentelor care au loc în gaze.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu ajutorul frecvenţei de ciocnire se poate calcula **drumul liber mediu**, λ, definit ca o distanţă medie pe care o moleculă o parcurge între ciocniri. Dacă o moleculă ce se deplasează cu o viteză medie $\bar{c}$ se ciocneşte cu frecvenţa z, ea petrece un timp $1/z$ în mişcare liberă între ciocniri şi deci parcurge distanţa $(1/z)\,\bar{c}$. Prin urmare, drumul liber mediu este:

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{z} \qquad (18)$$

Înlocuind expresia lui z din ec. 17 se obţine:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\sigma p} \qquad (19)^{o}$$

Dublarea presiunii reduce drumul liber mediu la jumătate. Un drum liber mediu în azot gazos la 1 atm este de 70 nm, adică cca. 10^3 diametre moleculare. Deşi temperatura apare în ec. 19, într-o probă la volum constant, presiunea este proporţională cu T, şi deci T/P rămâne constant la creşterea temperaturii. Prin urmare, drumul liber mediu este independent de temperatură într-o probă de gaz dintr-o incintă la volum constant. Distanţa dintre ciocniri este deteminată de *numărul* de molecule aflate într-un volum dat şi nu de viteza cu care acestea se mişcă.

Rezumând, un gaz tipic (N_2 sau O_2) la 1 atm şi 25°C poate fi considerat ca un ansamblu de molecule ce se deplasează cu o viteză medie în jur de 350 m s^{-1} (apropiată de viteza sunetului). Fiecare moleculă are o ciocnire la un interval de cca 1 ns, iar între ciocniri ea parcurge o distanţă de cca 10^3 diametre moleculare. Teoria cinetică a gazelor este valabilă (şi gazul se apropie de comportarea perfectă) dacă diametrul moleculelor este mult mai mic decât drumul liber mediu ($d << \lambda$), pentru că atunci moleculele petrec cea mai mare parte a timpului depărtate unele de altele.

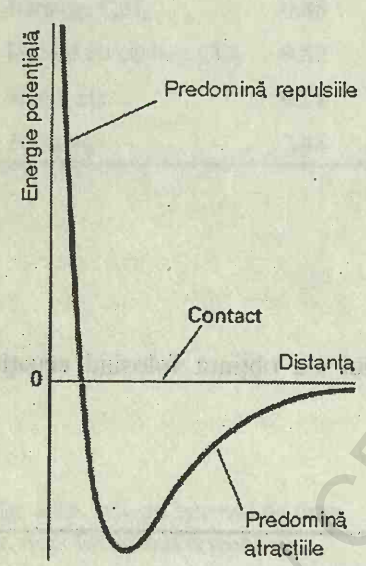


Fig. 1.16. Variaţia energiei potenţiale a două molecule cu distanţa dintre ele. Energia potenţială mare pozitivă (la distanţe foarte mici) arată că, la aceste distanţe interacţiunile dintre ele sunt puternic repulsive. La distanţe intermediare, unde energia potenţială este negativă, domină interacţiunile atractive. La distanţe mari (în dreapta) energia potenţială este zero şi deci nu mai există nici o interacţiune între molecule.

GAZE REALE

Gazele reale nu respectă întocmai ecuaţia generală a gazelor perfecte. Apar abateri importante, îndeosebi la presiuni mari şi temperaturi scăzute, când gazul urmează să condenseze într-un lichid.

1.4. Interacţiuni moleculare

Abaterile gazelor reale de la ecuaţia gazelor perfecte se datoresc interacţiunii dintre molecule. Dilatarea este favorizată de forţele repulsive dintre molecule, iar comprimarea - de forţele atractive.

Forţele repulsive dintre moleculele neutre sunt semnificative numai atunci când moleculele ajung aproape în contact; ele sunt interacţiuni de scurtă distanţă, chiar la scara măsurată în diametre moleculare (Fig. 1.16).

Pentru că sunt interacţiuni la mică distantă, este de aşteptat ca repulsiile să fie importante doar când moleculele sunt apropiate. Aceasta se întâmplă la presiune mare, când un mare număr de molecule ocupă un volum mic. Pe de altă parte, forţele intermoleculare atractive au acţiune la distanţă mai mare, de

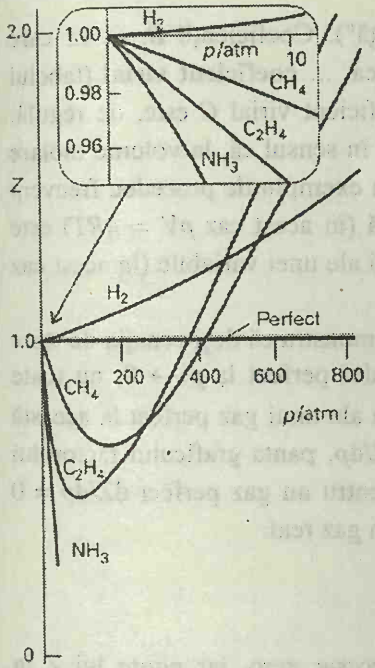


Fig. 1.17. Variaţia factorului de compresibilitate $Z = pV_m/RT$ cu presiunea pentru câteva gaze la 0°C. Un gaz perfect are $Z = 1$ la orice presiune. Se observă că, deşi curbele se apropie de 1 când $p \to 0$, ele au pante diferite.

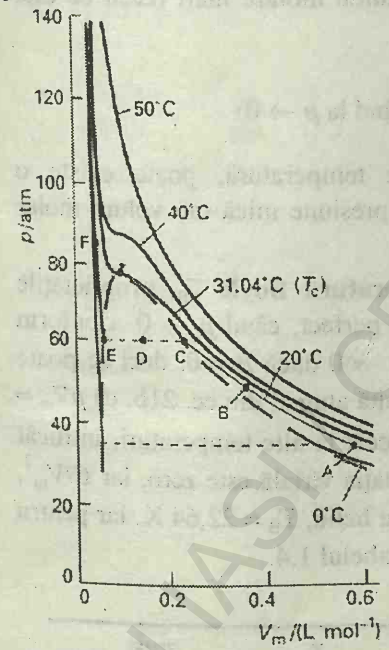


Fig. 1.18. Izoterme experimentale ale dioxidului de carbon la câteva temperaturi. "Izoterma critică" este izoterma de la temperatura critică, de 31,04°C. Punctul critic este marcat printr-o steluţă.

câteva diametre moleculare. Ele sunt importante când moleculele sunt relativ apropiate, dar nu este necesar să se atingă (distanţele intermediare din Fig. 1.16). Forţele atractive dispar şi ele la moleculele prea depărtate (partea dreaptă din Fig. 1.16).

Rezultă că la presiune scăzută, când moleculele ocupă un volum mare, ele se află la distanţe mari în cea mai mare parte a timpului, forţele intermoleculare sunt practic nesemnificative, iar gazul se comportă ca un gaz perfect. La presiune moderată, când în medie particulele se află la distanţe de câteva diametre moleculare, forţele atractive predomină faţă de cele repulsive. În acest caz, se poate aştepta ca gazul să fie mai compresibil ca un gaz perfect, întrucât forţele favorizează apropierea moleculelor. La presiune ridicată, când în medie, moleculele sunt foarte apropiate, predomină forţele repulsive şi se poate aştepta ca gazul să fie mai puţin compresibil, pentru că acum forţele menţin moleculele la distanţă.

Factorul de compresibilitate

Modul în care comportarea gazelor reale reflectă această dependenţă de distanţă a forţelor poate fi demonstrat prin reprezentarea **factorului de compresibilitate** Z în funcţie de presiune, unde Z este definit astfel:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \tag{20}$$

Întrucât, pentru un gaz perfect, $Z = 1$ în orice condiţii, abaterea lui Z de la unitate este o măsură a îndepărtării de la idealitate.

În Fig. 1.17 sunt reprezentate câteva date experimentale pentru Z. La presiuni foarte scăzute, toate gazele au $Z \approx 1$ şi se comportă aproape perfect. La presiuni mari, toate gazele au $Z > 1$, indicând că sunt mai greu compresibile decât un gaz perfect (produsul pV_m este mai mare decât RT). Forţele repulsive sunt acum dominante. La presiuni intermediare, majoritatea gazelor au $Z < 1$ întrucât forţele atractive sunt dominante şi favorizează compresia.

Coeficienţi viriali

În Fig. 1.18 sunt prezentate câteva izoterme experimentale pentru dioxidul de carbon. La volume molare mari şi temperaturi ridicate, izotermele ideale şi reale nu diferă prea mult. Diferenţele mici sugerează că legea generală a gazelor perfecte este respectată la presiuni mici şi reprezintă, de fapt, primul termen dintr-o expresie de forma:

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \ldots) \tag{21a}$$

În multe aplicaţii este mai convenabilă o dezvoltare de forma:

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \ldots\right) \tag{21b}$$

Aceste expresii sunt două variante ale **ecuaţiei viriale de stare** (numele

Tabelul 1.3 Al doilea coeficient de virial, B / (cm^3 mol^{-1})

	Temperatura	
	273 K	600 K
Ar	−21,7	11,9
CO_2	−149,7	−12,4
N_2	−10,5	−21,7
Xe	−153,7	−19,6

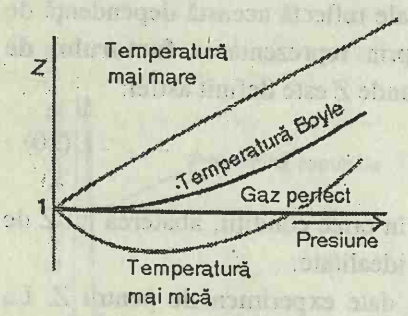


Fig.1.19. Factorul de compresibilitate se apropie de 1 la presiuni mici, dar cu diferite pante. Pentru un gaz perfect, panta este zero, dar gazele reale pot avea fie pante pozitive, fie negative, iar panta poate varia cu temperatura. La temperatura Boyle, panta este zero, iar gazul se comportă ideal pe un domeniu mai larg de condiţii decât la alte temperaturi.

său provine de la cuvântul latin pentru "forţă"). Coeficienţii B, C, ... care depind de temperatură sunt al doilea, al treilea, ... **coeficient virial** (tabelul 1.3); primul coeficient este 1. Al treilea coeficient virial C este, de regulă, mai puţin important decât cel de-al doilea B, în sensul că, la volume molare tipice $C/V_m^2 << B/V_m$. Ecuaţia virială este un exemplu de procedeu frecvent folosit în chimia fizică, în care o lege simplă (în acest caz $pV = nRT$) este tratată ca primul termen dintr-o serie de puteri ale unei variabile (în acest caz p sau V_m).

Ecuaţia virială se poate folosi pentru a demonstra că deşi ecuaţia de stare a unui gaz real poate coincide cu legea gazului perfect la $p \to 0$, nu toate *proprietăţile* coincid în mod necesar cu acelea ale unui gaz perfect la această limită. Considerăm, de exemplu, valoarea dZ/dp, panta graficului factorului de compresibilitate în funcţie de presiune. Pentru un gaz perfect dZ/dp = 0 (întrucât $Z = 1$ la orice presiune), dar pentru un gaz real:

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \ldots \to B' \quad \text{când } p \to 0$$

Cu toate acestea, B' nu este în mod necesar zero, iar *panta* lui Z în funcţie de P nu se apropie de 0 (valoarea pentru gazul perfect).

Întrucât multe proprietăţi depind de derivate (cum se va vedea mai departe), proprietăţile gazelor reale nu coincid întotdeauna cu valorile pentru gazul perfect la presiuni mici. Printr-un raţionament asemănător, bazat pe ec. 21b, variaţia lui Z cu volumul molar la volume molare mari (ceea ce este echivalent cu presiuni mici) este:

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} \to B \quad \text{când } V_m \to \infty \text{ (corespunzând la } p \to 0)$$

Întrucât coeficienţii viriali depind de temperatură, poate exista o temperatură la care $Z \to 1$ cu panta *zero* la presiune mică sau volum molar mare (Fig.1.19).

La această temperatură, numită **temperatură Boyle** T_B, proprietăţile unui gaz real coincid cu acelea ale unui gaz perfect, când $p \to 0$. Conform relaţiei de mai sus, Z are panta zero, când $p \to 0$ dacă $B = 0$, deci se poate conchide că la temperatura Boyle $B = 0$. Rezultă atunci, din ec. 21b, că $pV_m \approx RT_B$ pe un domeniu mai extins de presiuni decât la alte temperaturi, întrucât primul termen după 1 (adică, B / V_m) din ecuaţia virială este zero, iar C/V_m^2, ca şi termenii superiori sunt neglijabili. Pentru heliu, T_B = 22,64 K, iar pentru aer T_B = 346,8 K; mai multe valori se dau în tabelul 1.4.

Tabelul 1.4. Constante critice ale gazelor

	p_c /atm	V_c/(cm^{3}mol^{-1})	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48,0	75,3	150,7	0,292	411,5
CO_2	72,9	94,0	304,2	0,274	714,8
He	2,26	57,8	5,2	0,305	22,6
O_2	50,14	78,0	154,8	0,308	405,9

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA

Condensarea

Să analizăm acum ce se întâmplă când volumul unei probe de gaz, aflat în starea A, marcată în Fig. 1.18, scade la temperatură constantă (prin apăsarea cu un piston). În apropiere de A, presiunea gazului creşte în concordanţă cu legea Boyle. Abateri importante de la lege încep să apară când volumul se reduce la B.

În punctul C (care corespunde la cca. 60 atm pentru dioxidul de carbon) orice asemănare cu comportarea ideală dispare, întrucât pistonul alunecă brusc, fără nici o creştere a presiunii: această etapă este redată de linia orizontală CDE. Examinarea conţinutului vasului arată că imediat în stânga lui C apare un lichid şi, deci, există două faze separate printr-o suprafaţă bine definită. La creşterea volumului de la C prin D la E, cantitatea de lichid creşte. Nu există nici o rezistenţă la piston în timpul condensării gazului. Presiunea corespunzătoare liniei CDE, când sunt prezente cele două faze în echilibru, se numeşte **presiunea de vapori** a lichidului la temperatura experimentului.

În punctul E, proba este complet lichidă şi pistonul rămâne în repaus pe suprafaţa sa. Orice micşorare în continuare a volumului necesită aplicarea unei presiunui considerabile, aşa cum se observă prin linia brusc crescătoare din stânga izotermei. Chiar o mică reducere a volumului de la E la F necesită o creştere mare de presiune.

Constante critice

Izoterma de la temperatura T_c (304,19 K sau 31,02°C pentru CO_2) joacă un rol deosebit în teoria stărilor de agregare ale materiei. O izotermă situată imediat sub T_c se comportă aşa cum s-a descris mai sus: la o anumită presiune, lichidul condensează din faza gazoasă şi se caracterizează prin prezenţa unei suprafeţe de separare vizibile. Dacă, însă, compresia are loc chiar la T_c, nu apare o suprafaţă de separare între cele două faze, iar volumele de la capetele palierului orizontal al unei izoterme converg într-un singur punct, numit **punctul critic** al gazului. Temperatura, presiunea şi volumul molar la punctul critic se numesc, respectiv, **temperatură critică** T_c, **presiune critică** p_c şi **volum molar critic** V_c al substanţei. Împreună, p_c, V_c, şi T_c formează **constantele critice** ale unei substanţe (tabel 1.4).

La temperatura critică T_c şi deasupra acesteia, proba prezintă o singură fază care ocupă tot volumul vasului. O astfel de fază, prin definiţie, este un gaz. Prin urmare, *faza lichidă a unei substanţe nu se formează deasupra temperaturii critice.* Temperatura critică a oxigenului, de exemplu, indică imposibilitatea obţinerii oxigenului lichid prin simpla comprimare, dacă temperatura sa este peste 155 K: pentru a-l lichefia, deci pentru a obţine o fază fluidă care nu ocupă întregul volum, trebuie mai întâi ca temperatura să fie scăzută sub 155 K şi atunci gazul să fie comprimat izoterm. Faza unică ce ocupă întregul volum la $T > T_c$ poate fi mult mai densă decât se consideră

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

normal a fi specific pentru gaze şi se preferă denumirea de **fluid supercritic**.

1.5. Ecuaţia van der Waals

Din ecuaţiile de stare viriale se pot obţine concluzii numai prin introducerea unor valori specifice ale coeficienţilor. De multe ori însă, este util să avem o vedere mai largă, chiar dacă este mai puţin precisă, asupra tuturor gazelor. De aceea, se va introduce ecuaţia de stare aproximativă propusă de către Johannes van der Waals în 1873. Aceasta este un foarte bun exemplu de ecuaţie ce poate fi obţinută prin analiza ştiinţifică a unei probleme complicate matematic, dar simplă din punct de vedere fizic. Van der Waals a propus-o pe baza dovezilor experimentale disponibile, corelate cu argumente termodinamice riguroase.

Construirea ecuaţiei

Interacţiunile repulsive dintre molecule sunt luate în considerare presupunând că ele determină ca moleculele să se comporte ca nişte sfere mici, rigide. Volumul diferit de zero al moleculelor implică faptul că în loc să se mişte într-un volum V, ele sunt limitate la un volum mai mic $V-nb$, unde nb este aproximativ volumul total ocupat de molecule. Această ipoteză sugerează că legea generală a gazelor perfecte $p = nRT/V$ ar trebui înlocuită prin:

$$p=\frac{nRT}{V-nb}$$

Presiunea depinde atât de frecvenţa ciocnirilor de perete cât şi de intensitatea fiecărei ciocniri. Atât frecvenţa ciocnirilor cât şi forţa lor sunt reduse de forţele atractive, care acţionează cu o intensitate proporţională cu concentraţia molară n/V a moleculelor din probă. Prin urmare, întrucât atât frecvenţa cât şi forţa ciocnirilor sunt micşorate de forţele atractive, presiunea se reduce proporţional cu pătratul acestei concentraţii. Dacă reducerea presiunii se scrie $-a(n/V)^2$, unde a este o constantă pozitivă, caracteristică fiecărui gaz, efectul combinat al forţelor atractive şi repulsive este dat de **ecuaţia de stare van der Waals**:

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \qquad (22a)$$

Această ecuaţie, scrisă în funcţie de volumul molar $V_m = V / n$, ia forma cunoscută:

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2} \qquad (22b)$$

Valorile **coeficienţilor van der Waals** a şi b sunt caracteristice fiecărui gaz, dar sunt independente de temperatură. Câteva exemple sunt date în tabelul 1.5.

Tabelul 1.5. Coeficienţi van der Waals

	a ($atmL^2mol^{-2}$)	b ($10^{-2}Lmol^{-1}$)
Ar	1,345	3,22
CO_2	3,592	4,267
He	0,034	2,37
N_2	1,390	3,913

Exemplul 1.8. *Folosirea ecuaţiei van der Waals pentru evaluarea unui volum molar*

Să se evalueze volumul molar al CO_2 la 500 K şi 100 atm, prin tratarea sa ca un gaz van der Waals.

Rezolvare. Rearanjăm ec. 22b în funcţie de V_m:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Conform tabelului 1.5, $a = 3{,}592\ \text{L}^2\text{atm mol}^{-2}$ şi $b = 4{,}267\times10^{-2}\ \text{Lmol}^{-1}$. Prin urmare, întrucât:

$$\frac{RT}{p} = \frac{(8{,}206\times10^{-2}\,\text{Latm K}^{-1}\text{mol}^{-1})\times(500\,\text{K})}{100\,\text{atm}} = 0{,}410\,\text{L mol}^{-1}$$

coeficienţii din ecuaţie sunt:

$b + RT/p = 0{,}453\ \text{L mol}^{-1}$

$a/p = 3{,}59\times10^{-2}\ (\text{L mol}^{-1})^2$

$ab/p = 1{,}53\times10^{-3}\ (\text{L mol}^{-1})^3$

Atunci, scriind $x = V_m/(\text{L mol}^{-1})$, trebuie să rezolvăm ecuaţia: $x^3 - 0{,}453x^2 + (3{,}59\times10^{-2})\,x - (1{,}53\times10^{-3}) = 0$. Calea cea mai simplă pentru rezolvarea acestei ecuaţii cubice este plecând de la valoarea $x = 0{,}410$ a gazului perfect şi căutând apoi valoarea reală a lui x care verifică ecuaţia. (O cale mai bună este folosirea unui calculator). Se găseşte $x = 0{,}366$, ceea ce conduce la $V_m = 0{,}366\ \text{L mol}^{-1}$.

Comentariu. Ecuaţiile cubice pot fi rezolvate analitic. Formula este dată în §3.8.2 din *Handbook of mathematical functions* de M.Abramowitz şi I.Stegun, Dover (1965), o sursă bogată în astfel de informaţii.

Exerciţiul E1.8. Să se calculeze volumul molar al argonului la 100°C şi 100 atm, presupunând că este un gaz van der Waals. [0,298 L mol^{-1}]

Ecuaţia van der Waals a fost dedusă pe baza unor aspecte calitative privind volumele moleculelor şi efectele forţelor. Ea poate fi dedusă şi în alte moduri, dar metoda prezentată aici are avantajul de a arăta cum se poate obţine forma unei ecuaţii din nişte consideraţii generale. Această construcţie mai are avantajul de a păstra împreună semnificaţiile lui a şi b: ele sunt considerate mai mult ca nişte parametri empirici decât ca proprietăţi moleculare precis definite.

Valabilitatea ecuaţiei

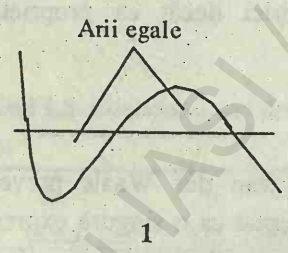
Să examinăm acum în ce măsură ecuaţia van der Waals prevede comportarea gazelor reale. Ar fi prea mult de aşteptat ca o singură expresie simplă să fie o ecuaţie de stare valabilă pentru toate substanţele, iar calcule riguroase asupra gazelor trebuie să apeleze la ecuaţia virială, folosirea valorilor tabelate ale coeficienţilor la diferite temperaturi şi analiza numerică a sistemelor. Avantajul ecuaţiei van der Waals constă în faptul că este analitică şi permite deducerea unor concluzii generale asupra gazelor reale. Dacă ecuaţia nu se verifică, trebuie folosită o altă ecuaţie de stare (câteva sunt

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

prezentate în tabelul 1.6), să inventăm una nouă sau să ne întoarcem la ecuaţia virială.

Tabelul 1.6 Ecuaţii de stare selectate

	Ecuaţia	Forma redusă	Constante critice		
			p_c	V_c	T_c
Gaz perfect	$p=\frac{RT}{V_m}$				
van der Waals	$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$	$p_r=\frac{8T_r}{3V_r-1}-\frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27Rb}$
Berthelot	$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{TV_m^2}$	$p_r=\frac{8T_r}{3V_r-1}-\frac{3}{T_rV_r^2}$	$\frac{1}{12}\left(\frac{2aR}{3b^3}\right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3}\left(\frac{2a}{3bR}\right)^{1/2}$
Dieterici	$p=\frac{RTe^{-a/(RTV_m)}}{V_m-b}$	$p_r=\frac{e^2T_re^{-2/T_rV_r}}{2V_r-1}$	$\frac{a}{4e^2b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4Rb}$
Beattie-Bridgeman	$p=\frac{(1-\gamma)RT(V_m+\beta)-\alpha}{V_m^2}$ cu $\alpha=a_0(1+a/V_m)$ $\beta=b_0(1-b/V_m)$ $\gamma=\frac{c_0}{V_mT^3}$				
Virială (Kammerlingh-Onnes)	$p=\frac{RT}{V_m}\left\{1+\frac{B(T)}{V_m}+\frac{C(T)}{V_m^2}+...\right\}$				



Acestea fiind spuse, se poate începe analiza valabilităţii ecuaţiei, prin compararea izotermelor teoretice prevăzute de ea cu cele experimentale, prezentate în Fig.1.18. În Fig. 1.20 se dau câteva izoterme calculate şi, cu excepţia ondulărilor sub temperatura critică, ele seamănă destul de bine cu izotermele experimentale. "Undele" van der Waals nu au semnificaţie fizică reală, întrucât ele sugerează că, în anumite condiţii, creşterea presiunii conduce la creşterea volumului. De aceea, ele sunt înlocuite prin linii orizontale, trasate astfel încât cele două arii de deasupra şi de dedesubtul liniilor să fie egale; acest procedeu se numeşte **construcţia lui Maxwell** (Schema **1**).

Coeficienţii van der Waals se găsesc prin suprapunerea curbelor calculate cu cele experimentale. Valorile pentru câteva gaze sunt trecute în tabelul 1.5

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

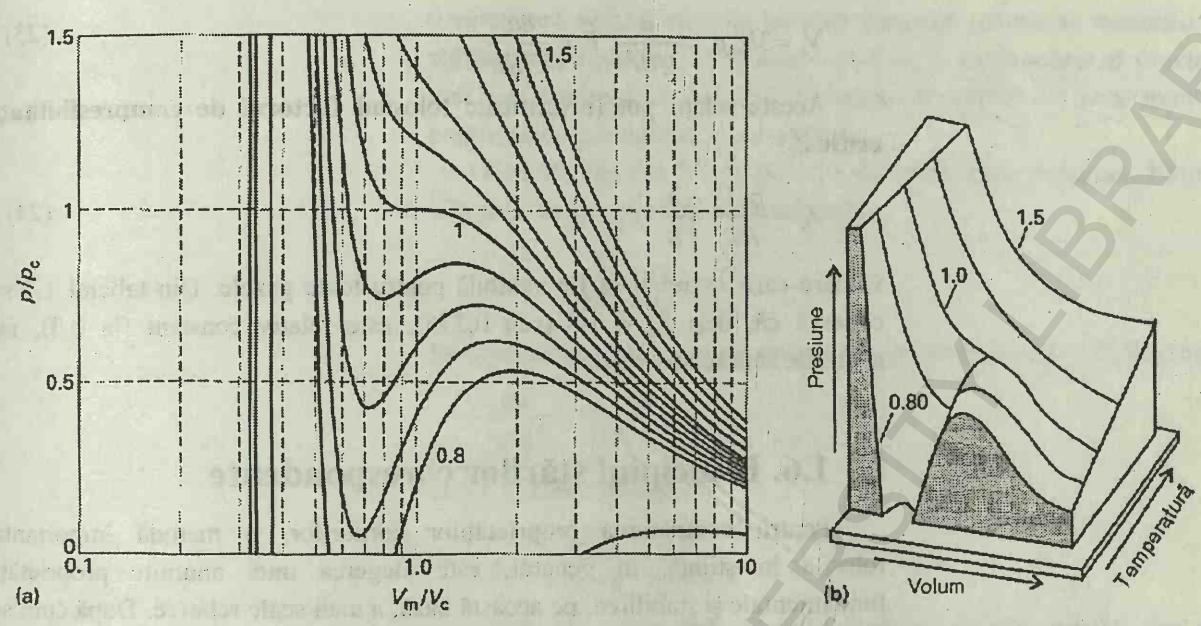


Fig. 1.20. Izoterme van der Waals la câteva valori ale T/T_c. (a) Câteva izoterme individuale; să se compare aceste curbe cu acelea din Fig. 1.5. (b) Forma suprafeţei; să se compare această suprafaţă cu aceea din Fig.1.7.

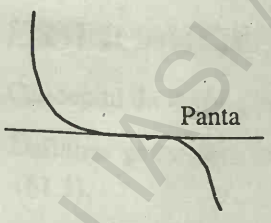
Caracteristici ale ecuaţiei

Principalele caracteristici ale ecuaţiei van der Waals pot fi sintetizate astfel:

(1) *La temperaturi înalte şi volume molare mari se obţin izotermele gazului perfect.* Când temperatura este suficient de mare, RT poate fi atât de mare încât primul termen din ec. 22b îl depăşeşte cu mult pe cel de-al doilea. Prin urmare, dacă volumul molar este mare ($V_m >> b$), atunci numitorul $V_m - b \approx V_m$. În aceste condiţii, ecuaţia se reduce la $p = RT/V_m$ - ecuaţia generală a gazelor perfecte.

(2) *Lichidul şi gazul coexistă când efectele coezive şi dispersive au aceeaşi pondere.* "Undele" van der Waals apar când cei doi termeni din ec. 22b sunt de acelaşi ordin de mărime. Primul termen provine din energia cinetică a moleculelor şi interacţiunilor repulsive; al doilea reprezintă efectul interacţiunilor atractive.

(3) *Constantele critice pot fi corelate cu coeficienţii van der Waals.* Pentru $T < T_c$, izotermele calculate prezintă nişte meandre, fiecare trecând printr-un minim urmat de un maxim. Aceste puncte de extrem se apropie când $T \rightarrow T_c$ şi coincid la $T = T_c$; la punctul critic curbele au o inflexiune orizontală (Schema 2). Din proprietăţile curbelor ştim că o astfel de inflexiune are loc când prima şi a doua derivată sunt nule. Deci, putem găsi constantele critice calculând aceste derivate şi egalându-le cu 0 la punctul critic:



2

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

Soluţia acestor două ecuaţii este:

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$$V_c = 3b;\ p_c = \frac{a}{27b^2};\ T_c = \frac{8a}{27Rb} \tag{23}$$

Aceste relaţii pot fi verificate folosind **factorul de compresibilitate critic** Z_c:

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \tag{24}$$

valoare care ar trebui să fie valabilă pentru toate gazele. Din tabelul 1.4 se observă că, deşi $Z_c < 3/8$ (sau 0,375), este relativ constant (la 0,3), iar abaterile sunt relativ mici.

1.6. Principiul stărilor corespondente

Pentru compararea proprietăţilor corpurilor, o metodă importantă folosită în ştiinţă, în general, este alegerea unei anumite proprietăţi fundamentale şi stabilirea, pe această bază, a unei scale relative. După cum s-a constatat, astfel de proprietăţi caracteristice pentru gaze sunt constantele critice, care pot fi folosite ca unităţi de referinţă într-o scală. În consecinţă, au fost introduse **variabilele reduse** ale unui gaz, împărţind variabilele reale la constantele critice corespunzătoare:

$$p_r = \frac{p}{p_c}\quad V_r = \frac{V}{V_c}\quad T_r = \frac{T}{T_c} \tag{25}$$

Dacă se dă presiunea redusă a unui gaz, atunci presiunea reală poate fi uşor calculată folosind: $p = p_r p_c$ şi în mod analog pentru volum şi temperatură. Van der Waals a fost primul care a încercat acest procedeu şi a sperat că toate gazele aflate în acelaşi volum redus (V_r), la aceeaşi temperatură redusă (T_r) vor exercita aceeaşi presiune redusă (p_r). Speranţa sa a fost în mare măsură îndeplinită. Figura 1.21 prezintă dependenţa factorului de compresibilitate Z de presiunea redusă pentru o serie de gaze aflate la diferite temperaturi reduse.

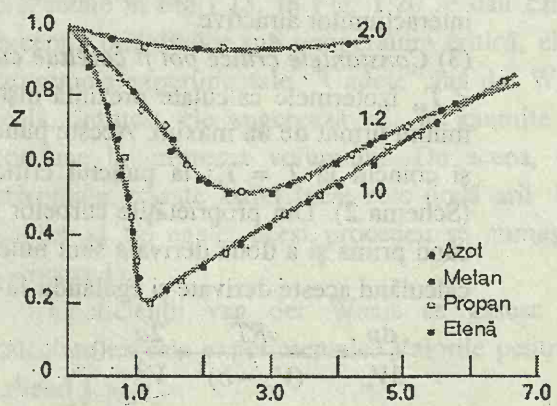


Fig.1.21. Factorii de compresibilitate pentru cele patru gaze din Fig. 1.17 reprezentaţi folosind variabilele reduse. Folosirea variabilelor reduse ordonează datele pe câte o singură curbă pentru fiecare temperatură redusă.

Succesul procedeului este evident din compararea acestui grafic cu Fig. 1.17, unde sunt reprezentate date similare, dar fără folosirea variabilelor reduse. Constatarea conform căreia gazele reale la acelaşi volum redus şi

temperatură redusă exercită aceeaşi presiune redusă se numeşte **principiul stărilor corespondente**. Acesta este doar o aproximaţie şi funcţionează cel mai bine pentru gaze alcătuite din molecule sferice. El nu se menţine, totuşi, pentru molecule nesferice sau polare.

Ecuaţia van der Waals pune în evidenţă acest principiu. Exprimarea ec. 22b prin variabilele reduse conduce la:

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

Se exprimă apoi constantele critice prin parametrii a, b şi R, folosind ec. 23:

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2V_r^2}$$

care se poate rearanja în:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \qquad (26)$$

Această ecuaţie are aceeaşi formă cu ecuaţia iniţială, dar au dispărut coeficienţii a, b, care diferă de la un gaz la altul. Rezultă că, dacă se reprezintă izotermele în funcţie de variabilele reduse (cum s-a făcut de fapt în Fig. 1.20) atunci se obţin aceleaşi curbe indiferent de natura gazului. Aceasta este şi esenţa principiului stărilor corespondente, şi deci ecuaţia van der Waals este compatibilă cu el.

Nu trebuie acordată însă o importanţă prea mare acestui rezultat, pentru că şi alte ecuaţii de stare sunt compatibile cu acest principiu (tabelul 1.6). De fapt, ori de câte ori există doi parametri de tipul constantelor a şi b, atunci ecuaţia respectivă poate fi adusă la forma redusă. Observaţia că gazele reale respectă principiul se poate reda cantitativ prin a spune că interacţiunile atractive şi repulsive pot fi exprimate în funcţie de un singur parametru. Prin urmare, importanţa principiului nu constă atât în interpretarea sa teoretică, ci mai ales, în modul în care o serie de gaze pot fi redate pe o singură diagramă (ex. Fig 1.21 în loc de Fig. 1.17).

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Conceptul de **stare** şi **ecuaţie de stare** (§1.1).
2. Definirea **presiunii**, măsurarea ei, unităţi de măsură (§1.1).
3. Introducerea conceptului de **temperatură**, pe baza **echilibrului termic** şi semnificaţia **principiului zero al termodinamicii** (§1.1).
4. Comportarea experimentală a gazelor la presiuni reduse, exprimată prin **legea Boyle** (ec. 4), **legea lui Charles** (ec. 5) şi **principiul lui Avogadro**.
5. Introducerea **ecuaţiei generale a gazelor perfecte** (§1.2, ec. 7) ca o **lege limită**
6. Extinderea tratării gazelor la amestecuri de gaze, prin **legea lui Dalton** pentru gazele perfecte (ec. 9) şi, în general, prin **presiuni parţiale** (ec. 12).
7. Formularea **teoriei cinetice a gazelor** (§1.3) şi deducerea expresiei pentru presiunea unui gaz

perfect (ec. 13).

8. Justificarea expresiei pentru dependenţa temperaturii de **radicalul vitezei pătratice medii** a moleculelor de gaz (ec. 15) şi proprietăţile **distribuţiei Maxwell** a vitezelor (ec. 16).

9. Deducerea expresiilor pentru **frecvenţa de ciocnire** (ec. 17) şi **drumul liber mediu** (ec. 18), precum şi interpretarea lor fizică.

10. Proprietăţi ale **gazelor reale** (§1.4) exprimate prin **izoterme** şi **factorul de compresibilitate**, precum şi prin **ecuaţia virială de stare** (ec. 21).

11. Semnificaţia fizică a **constantelor critice** ale unui gaz (§1.4).

12. Formularea ecuaţiei van der Waals (ec. 22) ca o ecuaţie aproximativă de stare a gazelor reale şi unele concluzii care decurg din ea (§1.5).

13. Unificarea descrierii gazelor reale folosind **principiul stărilor corespondente** (§1.6) şi o ilustrare a principiului folosind ecuaţia van der Waals.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2 PRINCIPIUL ÎNTÂI CONCEPTE

Concepte fundamentale
2.1. Lucru, căldură şi energie
2.2. Principiul întâi al termodinamicii

Lucrul şi căldura
2.3. Lucrul de dilatare
2.4. Căldura şi entalpia

Termochimia
2.5. Variaţii de entalpie standard
2.6. Entalpii de formare
2.7. Dependenţa de temperatură a entalpiei de reacţie

Verificarea cunoştinţelor

Acest capitol introduce câteva concepte fundamentale ale termodinamicii. El se concentrează asupra conservării energiei - observaţia experimentală că energia nu poate fi nici creată, nici distrusă - şi arată modul în care poate fi folosit principiul conservării energiei pentru atribuirea schimburilor de energie ce însoţesc procesele fizice şi chimice. Termodinamica ţine seama în special de transferul de energie între sistemul analizat şi mediul său înconjurător, prin intermediul lucrului efectuat şi a căldurii pe care o poate produce. O noţiune centrală a acestui capitol este entalpia, o proprietate deosebit de utilă ce exprimă căldura emisă sau necesară în procesele fizice şi reacţiile chimice, în condiţii de presiune constantă (care sunt tipice pentru majoritatea proceselor de laborator ce au loc în vase deschise, la presiunea atmosferică). Entalpia va apare peste tot în discuţie în restul cărţii.

Eliberarea de energie poate fi folosită pentru a furniza căldură când arde un combustibil într-un cuptor, pentru a produce lucru mecanic când un combustibil arde într-un motor şi pentru a produce lucru electric când o reacţie chimică trimite electroni într-un circuit. În chimie, se întâlnesc reacţii care pot fi utilizate pentru a furniza căldură şi lucru, reacţii ce eliberează energie disipată (adesea în detrimentul mediului), dar care conduc la produşii de care avem nevoie, precum şi reacţii ce constituie procesele vieţii. **Termodinamica**, sau studiul transformărilor de energie, ne permite să analizăm cantitativ toate aceste probleme.

CONCEPTE FUNDAMENTALE

Pentru scopurile chimiei fizice, universul este împărţit în două părţi: sistemul şi mediul său înconjurător. Un **sistem** este o parte din univers care ne interesează în mod special. El poate fi un vas de reacţie, un motor, o celulă electrochimică, o celulă biologică ş.a.m.d. **Mediul** este locul în care ne facem observaţiile. Cele două părţi sunt separate printr-o suprafaţă şi pentru a specifica sistemul şi mediul său înconjurător, trebuie să specificăm suprafaţa de separare dintre ele. Tipul de sistem este determinat de caracteristicile suprafeţei care-l desparte de mediu (Fig. 2.1).

Când materia poate fi transferată prin suprafaţa de separare între sistem şi mediu, sistemul se numeşte **deschis**; în caz contrar el este **închis**. Atât

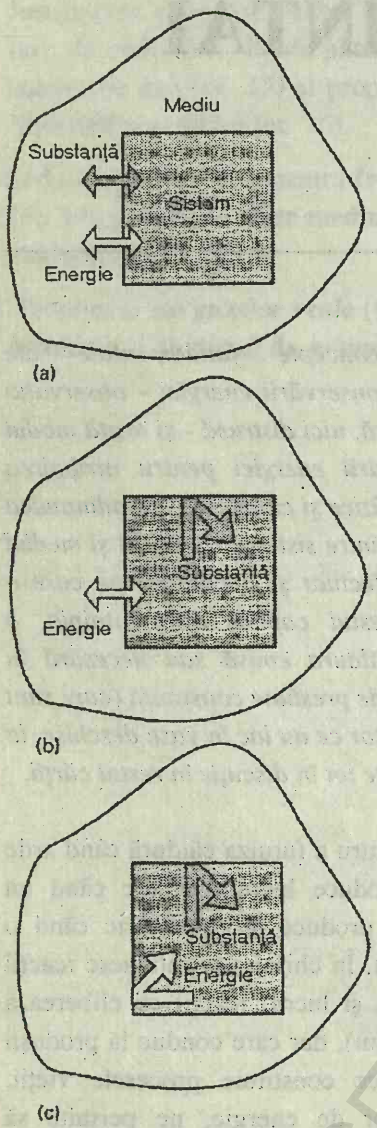


Fig. 2.1. (a) Un sistem deschis poate schimba materie şi energie cu mediul său exterior. (b) Un sistem închis poate schimba energie cu mediul, dar nu poate schimba materie sau să sufere o schimbare de compoziţie. (c) Un sistem izolat nu poate schimba nici energie,nici materie cu mediul său înconjurător.

sistemele deschise, cât şi cele închise pot schimba energie cu mediul lor înconjurător. De exemplu, un sistem închis se poate dilata şi prin aceasta poate ridica o greutate în mediu şi, de asemenea, poate să-i transfere energie dacă se află la temperatură mai scăzută. Un **sistem izolat** este un sistem închis, care nu este în contact mecanic sau termic cu mediul său înconjurător.

2.1. Lucru, căldură şi energie

Lucrul, căldura şi energia sunt concepte fundamentale ale termodinamicii, iar dintre aceste concepte, cel mai important este lucrul. După cum vom vedea, toate măsurătorile de căldură şi schimburile de energie pot fi exprimate prin măsurători de lucru.

Termodinamica se ocupă cu schimburile de energie care însoţesc un **proces**. Un proces poate fi o simplă transformare de stare (ca o dilatare sau răcire), o transformare în starea fizică (de ex. topirea sau solidificarea) sau o transformare chimică complexă în care se formează noi substanţe din cele iniţiale. Un proces care efectuează **lucru** poate fi folosit pentru a produce o schimbare a înălţimii unei greutăţi, undeva în mediu. Un exemplu de efectuare de lucru este dilatarea unui gaz care deplasează un piston şi ridică o greutate. O reacţie chimică ce produce un curent electric printr-o rezistenţă este un alt exemplu de proces care efectuează lucru, întrucât acelaşi curent poate fi generat de un motor şi folosit pentru a ridica o greutate.

Vom spune că lucrul este efectuat *de* sistem dacă, în urma unui proces care are loc în sistem, este ridicată o greutate în mediu. Lucrul se efectuează *asupra* sistemului dacă, printr-un proces în sistem, o greutate este coborâtă. Pentru a măsura lucrul, folosim definiţia sa: *forţa de rezistenţă×distanţa*, care se va prezenta mai jos.

Prin **energia** unui sistem se înţelege capacitatea sa de a efectua un lucru. Când lucrul este efectuat asupra unui sistem, izolat în alte condiţii (de ex., prin comprimarea unui gaz sau atingerea unei coarde), capacitatea sa de a efectua un lucru creşte şi, astfel, energia sistemului creşte. Când sistemul efectuează un lucru (dilatarea gazului), energia se reduce, întrucât el poate efectua mai puţin lucru decât înainte.

Experienţele au arătat că energia unui sistem (capacitatea sa de a efectua lucru) poate fi modificată şi altfel, nu numai prin lucru. Când energia unui sistem variază ca urmare a unei diferenţe de temperatură între el şi mediu, se spune că energia a fost transferată sub formă de **căldură**. Când un vas cu apă (sistemul) este aşezat pe o placă fierbinte, capacitatea sistemului de a efectua lucru creşte. Apa încălzită, de exemplu, poate fi folosită pentru dilatarea gazului într-un volum mai mare decât apa rece, deci energia şa este mai mare; întrucât creşterea a avut loc ca urmare a unei diferenţe de temperatură, creşterea de energie a fost transferată sistemului sub formă de căldură[1].

[1] Dacă un radiator este privit ca o parte a unui sistem, atunci transferul de energie este rezultatul efectuării lucrului asupra sistemului. In acest caz, nu există nici o diferenţă de

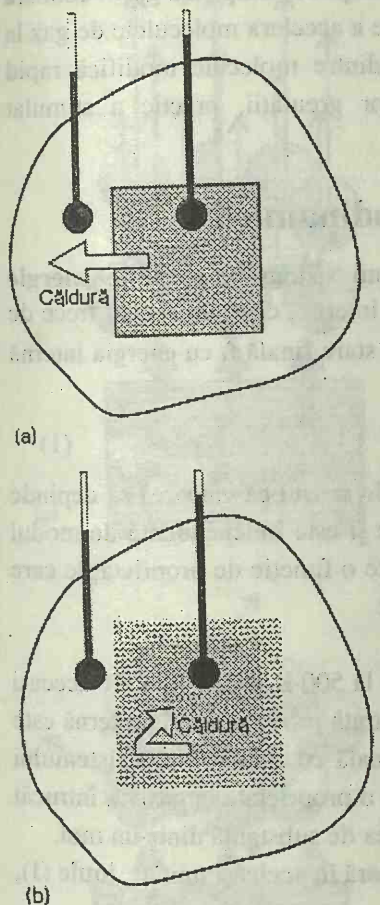


Fig. 2.2. (a) Un sistem diatermic permite schimbul de energie sub formă de căldură prin pereţii săi, dacă există o diferenţă de temperatură între sistem şi mediu. (b) Un sistem adiabatic nu permite trecerea energiei sub formă de căldură prin suprafaţa de separare, chiar dacă există o diferenţă de temperatură între sistem şi mediu.

Nu toate suprafeţele de separare permit transferul de energie, chiar dacă există o diferenţă de temperatură între sistem şi mediu. Reamintim din §1.1 că pereţii care permit transferul de energie sub formă de căldură (ca oţelul şi sticla) se numesc diatermici, iar pereţii care nu permit transferul de energie sub această formă se numesc adiabatici. (Fig. 2.2).

Un proces care degajă energie sub formă de căldură se numeşte **exoterm**. Toate reacţiile de combustie sunt exoterme. Procesele care absorb energie sub formă de căldură se numesc **endoterme**. Un exemplu de proces endoterm este evaporarea apei. Un proces endoterm dintr-un container diatermic, menţinut la temperatură constantă prin imersare într-o baie cu apă, conduce la transferarea energiei în sistem sub formă de căldură. Un proces exoterm într-un dispozitiv diatermic asemănător conduce la o degajare de energie sub formă de căldură în mediu. Când un proces endoterm are loc într-un container adiabatic, acesta conduce la scăderea temperaturii sistemului, iar un proces exoterm determină creşterea temperaturii sale. Aceste aspecte sunt prezentate în Fig. 2.3.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 2.1

Sub aspect molecular, *căldura este transferul de energie datorită mişcării haotice a moleculelor.* Mişcarea haotică a moleculelor se numeşte **mişcare termică.** Mişcarea termică a moleculelor dintr-un mediu fierbinte stimulează moleculele din sistemul mai rece să se mişte mai repede şi, ca urmare, energia sistemului creşte. Când un sistem încălzeşte mediul său înconjurător, moleculele sistemului stimulează mişcarea termică a moleculelor din mediu.

Din punct de vedere molecular, *lucrul este transferul de energie datorită mişcării ordonate.* Când o greutate este ridicată sau coborâtă atomii se deplasează ordonat. Când un sistem efectuează lucru, el face ca atomii sau electronii din mediu să se deplaseze în mod ordonat. La fel, când lucrul este efectuat asupra unui sistem, moleculele din mediu sunt folosite pentru a transfera energia în mod ordonat, analog atomilor dintr-o greutate coborâtă sau când este trecut un curent de electroni.

Distincţia dintre lucru şi căldură se realizează *în mediu.* Când lucrul se efectuează asupra unui sistem, energia părăseşte mediul în mod ordonat, dar ea nu ajunge totdeauna astfel în sistem. Într-adevăr, lucrul efectuat de un curent electric asupra unui radiator poate ajunge ca o mişcare termică în sistem. Faptul că o greutate care cade poate stimula mişcarea termică în sistem este neconcludent pentru a distinge între căldură şi lucru: *lucrul este identificat ca transferul de energie ce foloseşte mişcarea ordonată a atomilor din mediu, iar căldura - ca transferul de energie ce foloseşte mişcarea termică din mediu* (vezi Fig.2.4). În comprimarea adiabatică a unui gaz, de exemplu,

temperatură între sistem şi mediu şi sursa externă a furnizat curent prin sistem, o formă de lucru. Radiatoarele electrice sunt dispozitive care convertesc lucrul într-o creştere de temperatură.

BCU IASI / CENTRUL DE CONSERVARE

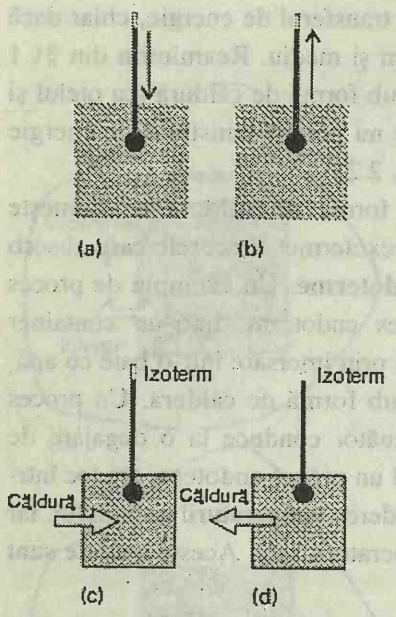


Fig. 2.3. (a) Dacă într-un sistem adiabatic are loc un proces endoterm. temperatura scade; (b) dacă procesul este exoterm, atunci temperatura creşte. (c) Când are loc un proces endoterm într-un container diatermic, energia pătrunde din mediu sub formă de căldură şi sistemul rămâne la aceeaşi temperatură. (d) Dacă procesul este exoterm, atunci energia pleacă sub formă de căldură şi procesul este izoterm.

se efectuează lucru în timp ce particulele greutăţii ce comprimă gazul coboară în mod ordonat, dar efectul pistonului este de a accelera moleculele de gaz la viteze medii mai mari. Întrucât ciocnirile dintre molecule modifică rapid direcţiile lor, mişcarea ordonată a atomilor greutăţii, practic a stimulat mişcarea termică din gaz.

2.2. Principiul întâi al termodinamicii

În termodinamică, energia totală a unui sistem se numeşte **energie internă**, U. Notăm prin ΔU variaţia energiei interne, când un sistem trece de la o stare iniţială i, cu energia internă U_i, la o stare finală f, cu energia internă U_f:

$$\Delta U = U_f - U_i \qquad (1)$$

Energia internă este o **funcţie de stare**, în sensul că valoarea sa depinde numai de starea sistemului la un moment dat şi este independentă de modul în care s-a ajuns la ea. Cu alte cuvinte, ea este o funcţie de proprietăţile care determină starea sistemului la un moment dat:

$U = U(n, p, ...)$

De exemplu, o probă de 1 L de hidrogen la 500 K şi 100 kPa are aceeaşi energie internă, indiferent cum ar fi fost preparată proba. Energia internă este o proprietate extensivă, adică este proporţională cu dimensiunea sistemului (vezi capitolul 0). Energia internă molară este o proprietate intensivă, întrucât reprezintă energia internă raportată la cantitatea de substanţă dintr-un mol.

Energia internă, căldura şi lucrul se măsoară în aceleaşi unităţi, **joule** (J), care este definit ca:

$1\text{J} = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2}$

De exemplu, o masă de 2 kg care se deplasează cu 1 m s^{-1} are o energie cinetică de:

$$E_{cin} = \tfrac{1}{2} m v^2 = \tfrac{1}{2} \times (2\,\text{kg}) \times (1\,\text{m s}^{-1}) = 1\,\text{kg m}^2\,\text{s}^{-2} = 1\,\text{J}$$

Fiecare bătaie a inimii noastre foloseşte o energie de cca. 1 J. Evident că vom exprima variaţiile de energie internă în kilojoule, unde

$1\ \text{kJ} = 10^3\ \text{J}$

Astfel, numai pentru a asigura capacitatea de pompare a inimii într-o zi este necesar un consum de energie de cca. 100 kJ. Variaţiile energiei interne molare se exprimă în kJ mol^{-1}.

Conservarea energiei

Deşi termodinamica poate apărea ca un domeniu puternic matematizat, ea se bazează în mare măsură pe observaţii experimentale. De exemplu, s-a găsit experimental că energia internă a unui sistem poate fi schimbată fie prin efectuarea unui lucru asupra sistemului, fie prin încălzirea sa. În timp ce noi putem şti modul în care are loc transferul de energie (întrucât putem vedea dacă o greutate este ridicată sau coborâtă în mediu, indicând transferul de energie prin efectuarea unui lucru sau dacă gheaţa s-a topit în mediu,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

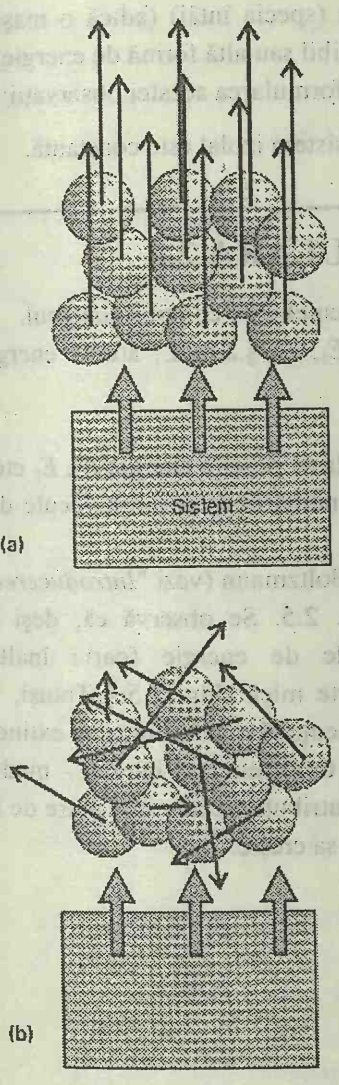


Fig. 2.4. Distincţia dintre lucru şi căldură este făcută în mediu. (a) Lucrul este transferul de energie care schimbă în mod uniform mişcarea atomilor din mediu. (b) Căldura este transferul de energie care modifică în mod haotic mişcarea atomilor din mediu.

indicând transferul de energie sub formă de căldură), sistemul este orb în privinţa modului folosit. *Căldura şi lucrul sunt căi echivalente pentru variaţia energiei interne a unui sistem.* Un sistem este ca o bancă: el acceptă depuneri în orice monedă, dar îşi păstrează rezervele ca energie internă.

Dacă se notează w - lucrul efectuat asupra unui sistem, q - energia transferată unui sistem sub formă de căldură, şi ΔU - variaţia energiei interne, atunci rezultă că:

$$\Delta U = q + w \qquad (2)$$

Ecuaţia stabileşte că *variaţia energiei interne a unui sistem închis este egală cu energia care trece prin pereţii săi sub formă de căldură sau lucru.* Dacă un lucru de 10 kJ este aplicat asupra sistemului, atunci se scrie: w = + 10 kJ şi rezultă că ΔU = + 10 kJ. Dacă un lucru de 10 kJ este efectuat de sistem, se scrie: $w = -10$ kJ şi atunci $\Delta U = -10$ kJ. Dacă o energie de 5 kJ este furnizată sistemului sub formă de căldură, atunci se scrie: q = + 5kJ, iar energia internă a sistemului creşte cu 5 kJ. Dacă o energie de 5 kJ este degajată din sistem sub formă de căldură, se scrie: $q = -5$ kJ şi se conchide că energia internă a scăzut cu 5 kJ: $\Delta U = -5$ kJ

Exemplul 2.1. *Calcularea variaţiei de energie internă*

Un motor electric produce 15 kJ energie pe secundă ca lucru mecanic şi pierde 2 kJ sub formă de căldură în mediu. Care este variaţia energiei interne a motorului şi puterea furnizată de el în fiecare secundă ?

Metoda. Variaţia netă de energie se calculează cu ec. 2: lucrul efectuat de sistem şi energia pierdută sub formă de căldură sunt negative (pentru că ele corespund reducerii energiei interne).

Rezolvare. Întrucât energia pierdută de sistem sub formă de lucru este $w = -15$ kJ, iar energia pierdută sub formă de căldură este $q = -2$ kJ, atunci variaţia totală de energie internă pe secundă este:

$$\Delta U = -2 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = -17 \text{ kJ}$$

Comentariu. Dacă s-ar fi ales numai motorul ca sistem, atunci energia sa internă n-ar fi variat: motorul a pierdut 17 kJ către mediu, dar sursa de putere a alimentat motorul cu un lucru de 17 kJ. Pierderea netă este deci a sursei de alimentare, motorul fiind un dispozitiv care doar converteşte o formă de energie într-alta.

Exerciţiul E2.1. La atingerea unei coarde se efectuează asupra sa un lucru de 100 J, dar 15 J se pierd în mediu sub formă de căldură. Care este variaţia de energie internă a coardei ? [+85 J]

Experimental s-a mai constatat că dacă un sistem este izolat de mediul său înconjurător, atunci *nu are loc nici o variaţie de energie internă.* Nu putem folosi un sistem pentru a efectua lucru, să-l lăsăm izolat timp de o lună şi apoi când ne întoarcem să-l găsim readus la starea sa iniţială, gata să efectueze din nou acelaşi lucru. Dovada pentru această proprietate este că nu

BCU IAŞI CENTRU VECHI IBRARY

s-a construit niciodată un perpetuum mobile (specia întâi) (adică o maşină care efectuează lucru fără consum de combustibil sau altă formă de energie).

Principiul întâi al termodinamicii este formularea acestei observaţii:

Principiul întâi. Energia internă a unui sistem izolat este constantă.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 2.2

Energia internă este energia totală a moleculelor ce compun sistemul.

Dacă o moleculă poate avea energiile E_1, E_2 ş.a.m.d., atunci energia medie a unei molecule este:

$$E = P_1E_1 + P_2E_2 + \ldots$$

unde P_1, P_2 etc. sunt probabilităţile ca molecula să posede energia E_1, E_2 etc., şi deci energia internă este NE, unde N este numărul total de molecule din probă.

Probabilităţile P_i sunt date de distribuţia Boltzmann (vezi "*Introducerea*" din acest volum), care este ilustrată în Fig. 2.5. Se observă că, deşi la temperatura camerei pot fi ocupate nivele de energie foarte înalte, probabilitatea ca ele să fie ocupate este foarte mică (Fig. 2.5a) Totuşi, la creşterea temperaturii sistemului, partea exponenţială a distribuţiei se extinde spre energii mai mari (Fig. 2.5b). În acelaşi timp, energia internă - media ponderată a nivelelor de energie - conţine o contribuţie relativ mai mare de la nivelele superioare de energie şi deci, valoarea sa creşte.

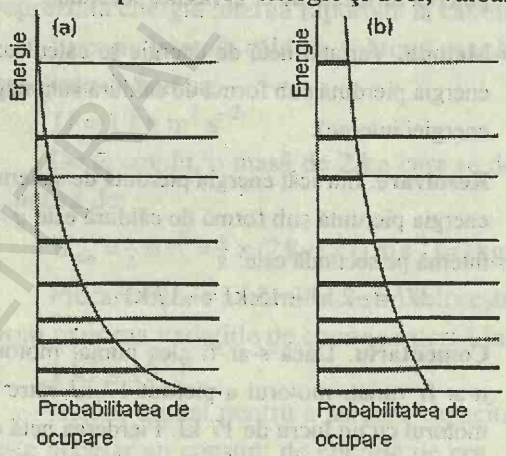


Fig. 2.5. Distribuţia Boltzmann pentru două temperaturi. (a) La temperaturi scăzute, majoritatea populaţiei se află pe nivelele cele mai joase de energie. (b) La temperaturi înalte, nivelele cu energie mai mare sunt mai populate pe seama nivelelor inferioare.

Pentru un gaz monoatomic perfect, singura contribuţie la energia internă este dată de mişcarea de translaţie a atomilor (alta decât aceea păstrată în însăşi structura atomului). Întrucât energia cinetică medie a moleculelor este $\frac{1}{2}mc^2$, energia molară este $N_A \times \frac{1}{2}mc^2$, sau $\frac{1}{2}Mc^2$, unde M este masa molară. Substituţia expresiei pentru c^2 dată de ec. 1.15 conduce la următoarea expresie pentru energia internă molară a unui gaz perfect la o temperatură T:

$$U_m = U_m(0) + \tfrac{3}{2}RT$$

unde $U_m(0)$ este energia internă molară la $T = 0$, când orice mişcare de translaţie a încetat şi singura contribuţie la energia internă provine din

structura internă a moleculelor. Această ecuaţie arată că energia internă a unui gaz perfect monoatomic creşte proporţional cu temperatura, întrucât singura contribuţie la energie este energia cinetică a moleculelor, care este proporţională cu c^2, iar c^2 este proporţional cu temperatura.

Formularea explicită a principiului întâi

Formularea principiului întâi, prezentată mai sus, este adecvată pentru majoritatea aplicaţiilor din termodinamică. Cu toate acestea, există câteva aspecte nesatisfăcătoare, privind, de pildă, modul de definire şi de măsurare a "căldurii". În acest paragraf se va prezenta o enunţare mai elaborată a principiului întâi, bazată pe o fundamentare mai riguroasă a ec. 2. Întrucât restul textului nu depinde de această parte, ea poate fi omisă şi se poate trece direct la paragraful următor ("Lucrul şi căldura").

Să presupunem că nu ştim ce înseamnă "energia" şi că se cunoaşte doar noţiunea de "lucru", întrucât se poate observa că o greutate este ridicată sau coborâtă în mediu. Ştim de asemenea cum se măsoară lucrul, notând înălţimea la care este ridicată greutatea. În tot acest paragraf lucrul este o cantitate fundamentală, măsurabilă şi vom defini energia, căldura şi principiul întâi prin el. Vom folosi doar termenii introduşi de principiul zero al termodinamicii (§1.1) şi anume, stare, temperatură şi conceptele de pereţi diatermici şi adiabatici.

Într-un sistem adiabatic de o anumită compoziţie (de ex. 1 kg de apă), se ştie că se produce aceeaşi creştere de temperatură prin orice fel de lucru efectuat asupra sistemului. Astfel, dacă asupra sistemului se efectuează un lucru de 1 kJ (de exemplu, prin agitarea sa cu palete rotative) sau se efectuează un lucru electric (prin trecerea unui curent electric printr-o rezistenţă) ş.a.m.d., atunci se produce aceeaşi creştere de temperatură. O generalizare a unui număr mare de observaţii de acest fel a condus la următoarea formulare a principiului întâi al termodinamicii:

Lucrul necesar pentru a trece un sistem adiabatic dintr-o anumită stare într-alta este acelaşi, indiferent de modul de efectuare a lucrului.

Această formă a principiului apare complet diferită de formularea anterioară, dar se va arăta că ele sunt echivalente.

Presupunem că efectuăm lucrul w_{ad} asupra unui sistem adiabatic pentru a-l trece dintr-o stare iniţială i într-o stare finală f. Mai explicit, s-ar putea schimba temperatura a 1 kg de apă dintr-un recipient adiabatic de la 20°C la 30°C, la presiune constantă, efectuând lucru asupra sa. Lucrul poate fi de orice fel (mecanic sau electric) şi poate duce sistemul prin diferite stări intermediare (de exemplu, diferite temperaturi şi presiuni).

Se poate crede (necunoscând principiul întâi) că trebuie să notăm w_{ad} în funcţie de drumul urmat: w_{ad} (mecanic) sau w_{ad} (electric). Cu toate acestea, principiul întâi ne spune că w_{ad} este acelaşi, indiferent de drum şi depinde numai de starea iniţială şi finală. Această concluzie este asemănătoare cu

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

urcuşul pe un munte: *înălţimea* pe care trebuie s-o urcăm între două puncte este independentă de poteca pe care o luăm. În ascensiunea montană, putem asocia un număr, altitudinea A, pentru fiecare punct de pe munte şi să exprimăm înalţimea h parcursă ca diferenţa de altitudine:

$$h = A_f - A_i = \Delta A$$

Prin urmare, *constatarea că h este independent de drum implică existenţa unei funcţii de stare A*. Principiul întâi prevede exact aceeaşi implicaţie. Faptul că w_{ad} este independent de drum, presupune că fiecărei stări a sistemului i se poate atribui o valoare a unei mărimi - numită "energie internă" U - şi se poate exprima lucrul ca diferenţa dintre energiile interne:

$$w_{ad} = U_f - U_i = \Delta U \qquad (3)$$

Această ecuaţie arată şi faptul că se poate măsura variaţia de energie internă a unui sistem prin măsurarea lucrului necesar pentru a produce transformarea într-un sistem adiabatic. Prin urmare, dacă putem realiza o trecere adiabatică între două stări şi putem măsura lucrul necesar pentru a aduce sistemul pe acest drum între cele două stări, atunci lucrul necesar este egal cu variaţia energiei interne între cele două stări

Definiţia mecanică a căldurii

Formularea principiului întâi prezentată aici nu menţionează căldura. Cu toate acestea, se va arăta nu numai că acest principiu implică existenţa căldurii, dar oferă şi o definire fundamentală a căldurii prin intermediul lucrului.

Presupunem că se îndepărtează izolarea termică din jurul sistemului şi că îl facem diatermic. Sistemul este acum în contact termic cu mediul său înconjurător, când îl aducem din aceeaşi stare iniţială în aceeaşi stare finală (ca în schimbarea temperaturii a 1 kg de apă de la 20°C la 30°C, la presiune constantă). Variaţia de energie internă este aceeaşi ca mai înainte, întrucât U este o funcţie de stare, dar s-ar putea să găsim că lucrul pe care trebuie să-l facem nu mai este acelaşi. Astfel, în timp ce ar fi necesar un lucru de 42 kJ când sistemul se afla într-o incintă adiabatică, pentru a realiza aceeaşi transformare acum ar trebui efectuat un lucru de 50 kJ. Diferenţa dintre lucrul efectuat în cele două feluri este definită drept căldura absorbită de sistem în timpul procesului:

$$q = w_{ad} - w \qquad (4)$$

În cazul de faţă rezultă că:

$$q = 42 \text{ kJ} - 50 \text{ kJ} = -8 \text{ kJ}$$

şi spunem că o energie de 8 kJ a fost pierdută de sistem sub formă de căldură. Constatăm acum că avem *o definiţie pur mecanică a căldurii în termeni de lucru*. Ştim cum se măsoară lucrul prin înălţimea de la care cade o greutate, iar acum avem şi o metodă de măsurare a căldurii cu ajutorul lucrului.

În sfârşit, ecuaţia 4 se poate exprima într-o formă mai cunoscută. Întrucât ştim deja că ΔU este (prin definiţie) egal cu w_{ad}, expresia pentru energia transferată sub formă de căldură este:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$q = \Delta U - w$

Această expresie este echivalentă cu ec. 2, formularea matematică a principiului întâi prezentată anterior.

LUCRUL ŞI CĂLDURA

Se poate acum deschide calea unor metode mai puternice de calcul, prin orientarea atenţiei către transformările infinitezimale de stare (ca transformările infinitezimale de temperatură) precum şi transformări infinitezimale de energie internă dU. Atunci, dacă lucrul efectuat asupra unui sistem este dw, iar energia primită sub formă de căldură este dq, în locul ecuaţiei $\Delta U = q + w$ avem:

$$dU = dq + dw \qquad (5)$$

Pentru a folosi ec. 5 trebuie să calculăm mărimile dq şi dw în procesele care au loc în mediu. Vom începe prin a discuta despre **lucrul de dilatare**, lucrul ce provine dintr-o variaţie de volum. Acest tip de lucru cuprinde lucrul efectuat de un gaz în timpul dilatării sale împotriva presiunii externe. Multe reacţii chimice conduc la generare sau consum de gaze, iar caracteristicile termodinamice ale unei reacţii, cum este căldura produsă de ea, depind de lucrul efectuat în timpul reacţiei.

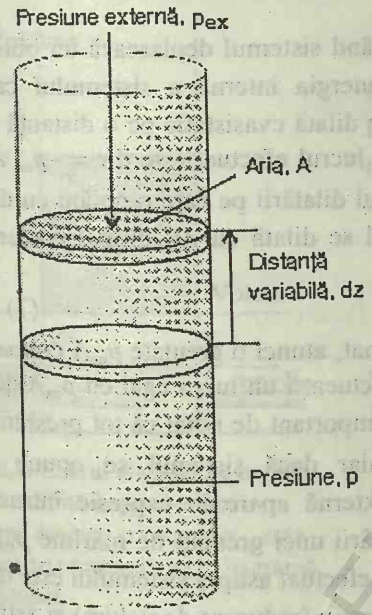


Fig. 2.6. Când un piston de arie A se deplasează pe o distanţă dz, variaţia de volum este dV = Adz. Presiunea externă p_{ex} este echivalentă cu o greutate care apasă pe piston, iar forţa care se opune dilatării este $F = p_{ex}A$.

2.3. Lucrul de dilatare

În termodinamică se întâlneşte frecvent lucrul efectuat asupra sistemului sau de către sistem în timpul dilatării. Acest lucru se poate calcula folosind dispozitivul din Fig. 2.6, în care un perete al sistemului este un piston de arie A, perfect etanş, rigid, fără masă şi fără frecare. Dacă presiunea externă este p_{ex}, forţa pe faţa exterioară a pistonului este $F = p_{ex}A$; această forţă este echivalentă cu o greutate constantă de mărime $p_{ex}A$ care apasă asupra sistemului.

Vom presupune că mişcarea sistemului este **cvasistatică** sau atât de lentă, comparativ cu procesele care disipează energie şi materie în mediu, încât nu se produce nici o regiune de temperatură sau presiune neuniformă. Un alt mod de exprimare a caracterului cvasistatic al procesului este de a spune că mediul trebuie să rămână în **echilibru intern**. Adică, la oprirea pistonului n-ar trebui să existe nici un transfer de energie sau materie dintr-o regiune a mediului într-alta. Mişcarea cvasistatică presupune deci că mediul este în echilibru intern.

Calculul lucrului porneşte de la definiţia folosită în fizică prin care se stabileşte că lucrul necesar pentru a deplasa un obiect pe o distanţă dz împotriva unei forţe F este:

$$dw = -Fdz \qquad (6)$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 2.1 Forme de lucru*

Tipul de lucru	dw	Comentarii	Unităţi†
Dilatare	$-p_{ex}\,dV$	p_{ex} este presiunea externă	Pa
		dV este variaţia de volum	m^3
Dilatare la suprafaţă	$\gamma\,d\sigma$	γ este tensiunea superficială	$N\,m^{-1}$
		$d\sigma$ este variaţia suprafeţei	m^2
Alungire	$f\,dl$	f este tensiunea	N
		dl este variaţia de lungime	m
Electric	$\Phi\,dq$	Φ este potenţialul electric	V
		dq este variaţia sarcinii	C

*În general, lucrul efectuat asupra unui sistem poate fi exprimat în forma $dw = -F dz$, unde F este o "forţă generalizată", iar dz este o "deplasare generalizată".

† Pentru lucru în joule (J). Notăm că 1 Nm = 1 J şi 1 VC = 1 J

Semnul negativ ne spune că, atunci când sistemul deplasează un obiect împotriva unei forţe care i se opune, energia internă a sistemului care efectuează lucrul scade. Când un sistem se dilată cvasistatic pe o distanţă dz împotriva unei presiuni externe p_{ex}, atunci lucrul efectuat este $dw = -p_{ex} A \times dz$. Dar $A dz$ este variaţia de volum în cursul dilatării pe care o notăm cu dV. Prin urmare, lucrul efectuat când sistemul se dilată cu dV, împotriva unei presiuni constante p_{ex} este:

$$dw = -p_{ex} dV \qquad (7)$$

În schimb, dacă sistemul este comprimat, atunci o greutate $p_{ex}A$ coboară în mediu, şi acum asupra sistemului se efectuează un lucru egal cu $p_{ex}A \times |dz|$ ($|dz|$ este valoarea absolută a lui dz). Este important de notat că tot presiunea externă determină mărimea lucrului, chiar dacă sistemul se opune la coborârea pistonului. Această presiune externă apare în expresie întrucât procesul de comprimare corespunde coborârii unei greutăţi de mărime $p_{ex}A$ în mediu. Prin urmare, în fiecare caz lucrul efectuat asupra sistemului este dat tot de ec. 7, dar la o compresie, dV este negativ (reducere de volum) şi astfel dw este pozitiv. Deci prin comprimare, se efectuează lucru asupra sistemului şi, atâta timp cât nu au loc alte schimburi de energie, energia sa internă creşte.

Alte tipuri de lucru (de exemplu, lucrul electric) au expresii similare, ca produsul dintre o proprietate intensivă (presiunea, de exemplu) şi o proprietate extensivă (variaţia de volum). Câteva tipuri de lucru sunt prezentate în tabelul 2.1. Pentru moment, vom continua să folosim lucrul asociat cu variaţia de volum, lucrul de dilatare (sau de expansiune) şi vom vedea ce se poate explicita din ec. 7

Dilatarea liberă

Dilatarea liberă are loc când $p_{ex} = 0$ şi nu există nici o forţă care să se opună acesteia. În consecinţă, nu se efectuează nici un lucru şi $dw = 0$ pentru

fiecare etapă a expansiunii. Prin urmare, pe ansamblu:

Dilatarea liberă: $w = 0$ (8)

Dilatarea împotriva presiunii constante

Întrucât presiunea externă p_{ex} este constantă pe tot parcursul dilatării (de exemplu, pistonul este apăsat de atmosferă, care exercită aceeaşi presiune în tot timpul expansiunii), lucrul efectuat când sistemul trece cvasistatic prin fiecare deplasare infinitezimală succesivă dV este d$w = -p_{ex}$ dV. Lucrul total efectuat în timpul dilatării de la V_i la V_f este suma (integrala) tuturor acestor contribuţii egale:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex}\mathrm{d}V = -p_{ex}\int_{V_i}^{V_f}\mathrm{d}V = -p_{ex}(V_f - V_i)$$

Prin urmare, scriind variaţia de volum ca $\Delta V = V_f - V_i$,

Dilatarea împotriva presiunii constante: $w = -p_{ex}\,\Delta V$ (9)

Acest rezultat este ilustrat grafic în Fig. 2.7: mărimea lui w, notată $|w|$, este egală cu aria de sub linia orizontală la $p = p_{ex}$, situată între volumul iniţial şi final. Graficul p - V folosit pentru calculul lucrului de dilatare se numeşte **diagramă indicatoare** (James Watt a fost primul care a folosit o astfel de diagramă pentru a indica etapele de operare ale maşinii sale cu abur).

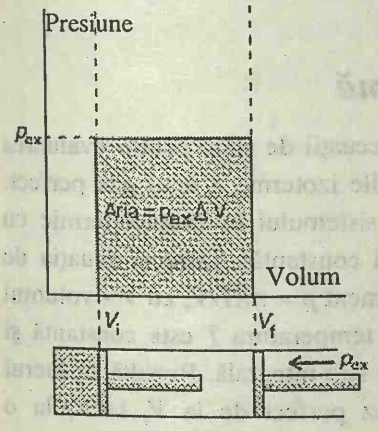


Fig. 2.7. Lucrul efectuat de un gaz când se dilată împotriva unei presiuni externe constante p_{ex} este egal cu aria haşurată pe o diagramă indicatoare.

Dilatarea reversibilă

O **transformare reversibilă** în termodinamică este o transformare care poate fi urmată în sens invers prin modificarea *infinitezimală* a unei variabile. Cuvântul cheie "infinitezimal" accentuează sensul uzual al cuvântului "reversibil" ca pe ceva care îşi poate schimba sensul. Spunem că un sistem este în **echilibru** cu mediul său înconjurător, dacă o variaţie infinitezimală a condiţiilor în direcţie opusă conduce la schimbări în sens opus celor ale stării sale. Un exemplu de reversibilitate pe care deja am întâlnit-o este echilibrul termic a două sisteme cu aceeaşi temperatură. Transferul de energie sub formă de căldură între cele două sisteme este reversibil, întrucât dacă se micşorează infinitezimal temperatura unui sistem în echilibru termic, atunci energia părăseşte sistemul mai cald.

Considerăm un gaz într-un cilindru cu piston şi că presiunea externă p_{ex} este egală cu presiunea gazului p. Un astfel de sistem este în echilibru mecanic cu mediul (vezi §1.1), întrucât o variaţie infinitezimală a presiunii externe în orice direcţie produce variaţii de volum în sens opus. Dacă presiunea externă este redusă infinitezimal, gazul se dilată uşor. Dacă presiunea creşte infinitezimal, atunci gazul se contractă uşor. În fiecare caz, transformarea este reversibilă în sens termodinamic. Dacă, pe de altă parte, presiunea externă diferă apreciabil de presiunea internă, atunci variaţia infinitezimală a lui p_{ex} nu va produce o scădere sub presiunea gazului şi deci nu se va schimba sensul procesului. Un astfel de sistem nu este în echilibru mecanic cu mediul, iar dilatarea este ireversibilă din punct de vedere

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

termodinamic.

Pentru a realiza o dilatare reversibilă, trebuie ca în fiecare stare p_{ex} să coincidă cu p:

$$dw = -p_{ex}\,dV = -p\,dV \qquad (10)_r$$

(Ecuaţiile valabile numai pentru procesele reversibile sunt notate cu un indice inferior r). Deşi în această expresie a lucrului apare presiunea din interiorul sistemului, aceasta se datoreşte faptului că numai p_{ex} egală cu p asigură reversibilitatea procesului. Prin urmare, lucrul total pentru o dilatare reversibilă este:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p\,dV \qquad (11)_r$$

Odată evaluată integrala, se poate cunoaşte dependenţa presiunii gazului de volumul său. Ecuaţia 11 face legătura şi cu materialul prezent în capitolul 1, întrucât dacă se cunoaşte ecuaţia de stare a gazului, atunci se poate exprima p prin V şi se calculează integrala.

Dilatarea reversibilă izotermă

Se va ilustra modul de folosire a unei ecuaţii de stare pentru evaluarea lucrului, prin considerarea dilatării reversibile izoterme a unui gaz perfect. Dilatarea are loc izoterm prin menţinerea sistemului în contact termic cu mediul (care poate fi o baie la temperatură constantă). Întrucât ecuaţia de stare este $pV = nRT$, se ştie că în fiecare moment $p = nRT/V$, cu V - volumul în timpul dilatării. Într-o dilatare izotermă, temperatura T este constantă şi deci (împreună cu n şi R) poate fi scoasă de sub integrală. Rezultă că lucrul de dilatare izotermă reversibilă a unui gaz perfect de la V_i la V_f la o temperatură T este:

$$w = -nRT\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V} = -nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \qquad (12)_r^0$$

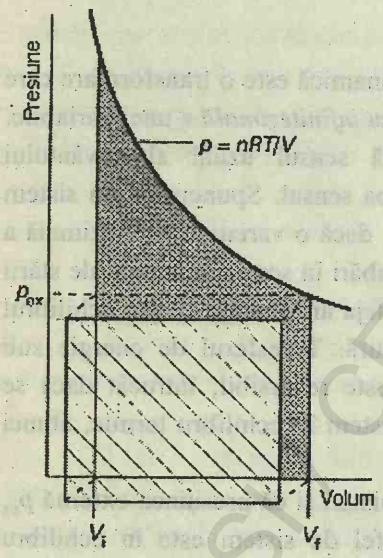


Fig. 2.8. Lucrul efectuat de un gaz perfect când se dilată reversibil şi izoterm este egal cu aria de sub izotermă $p = nRT/V$. Lucrul efectuat în timpul dilatării ireversibile împotriva aceleiaşi presiuni finale este egal cu aria dreptunghiului haşurat. Se observă că lucrul reversibil este mai mare decât lucrul ireversibil.

Dacă volumul final este mai mare decât volumul iniţial, ca în cazul unei dilatări, logaritmul din ec. 12 este pozitiv şi deci $w < 0$. În acest caz, sistemul efectuează lucru asupra mediului şi energia sa internă scade ca urmare a lucrului efectuat. Ecuaţiile mai arată de asemenea că se efectuează un lucru mai mare pentru o variaţie dată de volum, la temperatură mai ridicată. Cu cât presiunea gazului este mai mare, cu atât este necesară o presiune externă mai mare pentru a asigura reversibilitatea transformării.

Rezultatul calculului poate fi reprezentat printr-o diagramă indicatoare, conform căreia mărimea lucrului efectuat este egală cu aria de sub izoterma $p = nRT/V$ (Fig. 2.8). Pe aceeaşi diagramă s-a suprapus şi aria dreptunghiului obţinut pentru dilatarea ireversibilă împotriva unei presiuni externe constante, fixate la aceeaşi valoare finală ca aceea atinsă în dilatarea reversibilă. Se obţine un lucru mai mare când dilatarea este reversibilă (aria este mai mare), întrucât echilibrarea presiunii externe cu presiunea internă în fiecare etapă a

procesului evită pierderile de energie ale sistemului. Nu se poate obţine un lucru mai mare decât cel pentru procesul reversibil, întrucât chiar o creştere infinitezimală a presiunii externe ar conduce la o contracţie. De aici rezultă că, întrucât la $p > p_{ex}$ se pierde o parte din lucrul de expansiune, *lucrul maxim util furnizat de un sistem ce operează între o stare iniţială şi finală date, pe un drum specificat, se obţine numai pentru o transformare reversibilă.*

S-a introdus aici legătura dintre reversibilitate şi lucrul maxim pentru cazul special al dilatării unui gaz perfect. Mai târziu (§4.6) vom vedea că această constatare este valabilă pentru toate substanţele şi pentru orice fel de lucru.

Exemplul 2.2. *Calculul lucrului de obţinere a gazelor*

Să se calculeze lucrul efectuat prin reacţia a 50 g de fier cu acid clorhidric: (a) într-un vas închis de volum fixat; (b) într-un vas deschis la 25°C.

Metoda. Trebuie să analizăm mărimea variaţiei de volum pentru a aprecia cum are loc procesul. Dacă nu există nici o variaţie de volum, atunci procesul nu este însoţit de un lucru de dilatare. Dacă sistemul se dilată împotriva unei presiuni externe constante, atunci lucrul se poate calcula folosind ec. 9. O trăsătură generală a proceselor în care o fază condensată trece într-un gaz este că volumul primeia poate fi neglijat faţă de volumul gazului care se formează.

Rezolvare. În cazul (a) volumul nu variază, deci nu se efectuează nici un lucru şi $w = 0$. În cazul (b) gazul acţionează împotriva presiunii atmosferice şi deci: $w = -p_{ex}\,\Delta V$. Se poate neglija volumul iniţial, întrucât volumul final (după producerea gazului) este mult mai mare şi deci $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{ex}$, unde n este cantitatea de H_2 produsă. Prin urmare,

$$w = -p_{ex} \times \frac{nRT}{p_{ex}} = -nRT$$

Conform reacţiei:

$$Fe(s) + 2HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$

se ştie că 1 mol H_2 se obţine prin consumarea a 1 mol Fe, iar n poate fi chiar numărul de moli de fier care reacţionează. Întrucât masa molară a fierului este 55,8 g mol^{-1}, rezultă că:

$$w = -\frac{50\,\text{g}}{55{,}85\,\text{g mol}^{-1}} \times (8{,}3145\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}) \times (298{,}15\,\text{K}) = -2{,}2\,\text{kJ}$$

Sistemul, adică amestecul de reacţie, efectuează un lucru de 2,2 kJ împotriva presiunii atmosferice.

Comentariu. Observăm că (pentru acest sistem al unui gaz perfect) presiunea externă nu afectează rezultatul final: cu cât presiunea externă este mai scăzută, cu atât volumul ocupat de gaz este mai mare şi deci efectele se compensează.

Exerciţiul E2.2. Să se calculeze lucrul de dilatare efectuat prin electroliza a 50 g de apă la presiune constantă la 25°C. [−10 kJ]

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

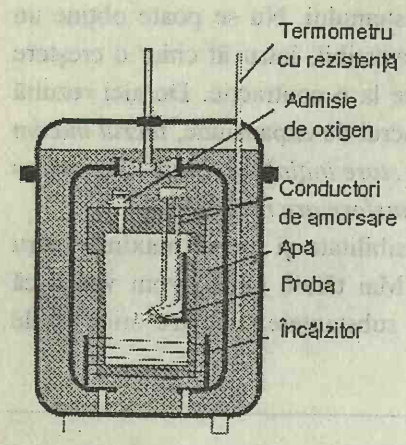


Fig. 2.9. O bombă calorimetrică la volum constant. Bomba este un vas central masiv, astfel încât să poată rezista la presiuni înalte. Calorimetrul (a cărui capacitate calorică trebuie cunoscută) este întregul ansamblu prezentat aici. Pentru a asigura adiabaticitatea, calorimetrul poate fi imersat într-o baie de apă, cu o temperatură constantă, ajustabilă la aceea a calorimetrului în fiecare stadiu al combustiei.

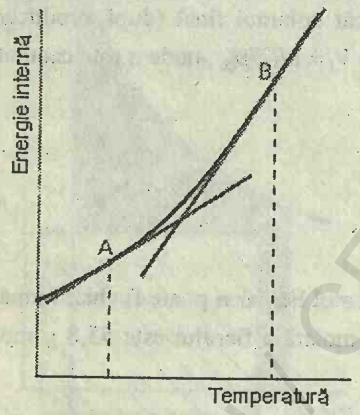


Fig. 2.10. Energia internă a unui sistem creşte cu creşterea temperaturii; acest grafic indică variaţia sa când sistemul este încălzit la temperatură constantă. Panta graficului la orice temperatură (de exemplu, tangentele în A şi B) reprezintă capacitatea calorică la volum constant la acea temperatură. Se observă că, pentru sistemul analizat, capacitatea calorică este mai mare în B decât în A.

2.4. Căldura şi entalpia

În general, variaţia energiei interne a unui sistem este:

$$dU = dq + dw_e + dw_{exp}$$

unde dw_e este lucrul suplimentar (e de la "extra") faţă de lucrul de expansiune dw_{exp}. De exemplu, dw_e poate fi lucrul electric la trecerea unui curent într-un circuit. Un sistem menţinut la volum constant nu poate efectua lucru de dilatare şi deci $dw_{exp} = 0$. Dacă sistemul nu efectuează nici alt fel de lucru (de exemplu prin conectarea unei celule electrochimice la un motor electric), atunci şi $dw_e = 0$. În aceste condiţii:

$$dU = dq \quad \text{(la volum constant, fără lucru suplimentar)} \qquad (13a)$$

Această relaţie se mai poate scrie: $dU = dq_v$.

Pentru o transformare finită:

$$\Delta U = q_v \qquad (13b)$$

Rezultă că prin măsurarea energiei primite de un sistem la volum constant sub formă de căldură ($q > 0$) sau obţinută din el sub formă de căldură ($q < 0$) în timpul unei transformări de stare, se măsoară de fapt variaţia energiei sale interne.

Calorimetrie

Cel mai folosit dispozitiv pentru măsurarea ΔU este **bomba calorimetrică adiabatică** (Fig. 2.9). Procesul de studiat, care poate fi o reacţie chimică, este iniţiat în interiorul unui container cu volum constant. Bomba este imersată într-o baie cu apă agitată şi întregul dispozitiv reprezintă calorimetrul. Calorimetrul este de asemenea imersat într-o baie cu apă exterioară adusă la aceeaşi temperatură. Dispozitivul asigură evitarea pierderilor de căldură de la calorimetru în mediu (baia), deci calorimetrul este adiabatic.

Variaţia de temperatură a calorimetrului ΔT este proporţională cu căldura degajată sau absorbită de reacţie. Prin urmare, prin măsurarea ΔT se poate determina q_v şi deci se găseşte ΔU. Conversia lui ΔT în q_v se realizează cel mai bine prin calibrarea calorimetrului, folosind un proces cu degajarea unei cantităţi cunoscute de energie şi determinarea **constantei calorimetrului**, constanta C din relaţia:

$$q = C \times \Delta T \qquad (14)$$

Constanta calorimetrului poate fi măsurată electric, prin trecerea unui curent I de la o sursă cu potenţial cunoscut V printr-o rezistenţă, într-un interval dat de timp t:

$$q = IVt \qquad (15)$$

De exemplu, dacă se trece un curent de 10,0 A de la o sursă de 12 V, timp de 300 s,

$$q = (10{,}0\ \text{A}) \times (12\ \text{V}) \times (300\ \text{s}) = 3{,}6 \times 10^4\ \text{AVs} = 36\ \text{kJ}$$

(întrucât 1 AVs = 1 J). Dacă creşterea de temperatură observată este de 5,5 K, atunci constanta calorimetrului este:

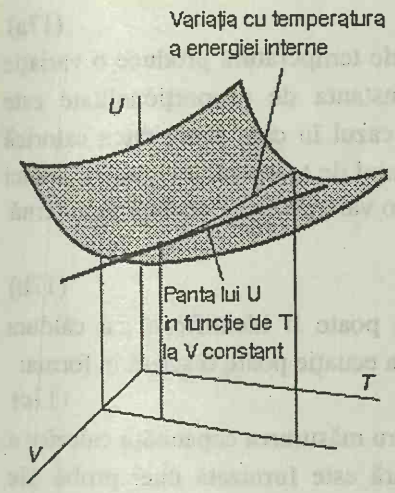


Fig. 2.11. Energia internă a unui sistem variază cu volumul şi temperatura, conform suprafeţei indicate. Variaţia energiei interne cu temperatura la un anumit volum constant este ilustrată prin curba trasată paralel cu T. Panta acestei curbe în orice punct este derivata parţială $(\partial U/\partial T)_V$.

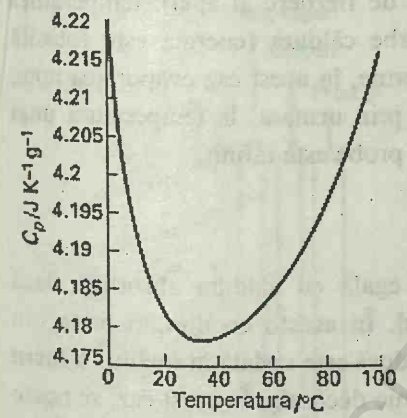


Fig. 2.12. În general, capacităţile calorice variază cu temperatura. Acest grafic ilustrează capacitatea calorică specifică la presiune constantă C_p a apei lichide (capacitatea calorică pe gram). Se observă că, deşi curba sugerează o variaţie puternică cu temperatura, scara din stânga arată că, de fapt, variaţia este destul de mică pe tot domeniul arătat (de la 4,18 la 4,22 J K^{-1}g^{-1}). Capacitatea calorică specifică a gheţii la 0°C este de 2,1 J K^{-1}g^{-1}, iar a vaporilor de apă (la 25°C) este de 1,9 J K^{-1}g^{-1}.

$$C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{36\,\text{kJ}}{5{,}5\,\text{K}} = 6{,}5\,\text{kJ K}^{-1}$$

Constanta C mai poate fi determinată şi prin arderea unei mase cunoscute de substanţă (de obicei se foloseşte acid benzoic) pentru care se cunoaşte cantitatea de căldură degajată. Cu valoarea C cunoscută este uşor să se interpreteze o creştere de temperatură observată ca o degajare de căldură.

Capacitatea calorică

Energia internă a unei substanţe creşte când temperatura sa creşte. Mărimea acestei creşteri depinde de condiţiile în care are loc încălzirea şi, pentru început considerăm că proba este menţinută la volum constant. Ea poate fi, de exemplu, un gaz într-un container la volum constant. Dacă se reprezintă energia internă în funcţie de temperatură, atunci se obţine o curbă ca în Fig. 2.10. Panta curbei la o anumită temperatură se numeşte **capacitate calorică** a sistemului la acea temperatură.

Capacitatea calorică la volum constant se notează C_V şi se defineşte ca o derivată parţială:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (16)$$

O derivată parţială este o pantă calculată când se menţin constante toate variabilele, cu excepţia aceleia în funcţie de care se face derivarea. În acest caz, energia internă variază cu temperatura şi volumul probei, dar suntem interesaţi numai în variaţia lui U cu temperatura, volumul fiind menţinut constant (Fig. 2.11).

Capacităţile calorice sunt proprietăţi extensive: 100 g de apă, de exemplu, au o capacitate calorică de 100 de ori mai mare decât 1 g de apă (şi deci necesită o cantitate de căldură de 100 de ori mai mare pentru a produce aceeaşi creştere de temperatură). **Capacitatea calorică molară la volum constant**, $C_{V,m}$ este capacitatea calorică pentru un mol de substanţă şi este o proprietate intensivă (toate mărimile molare sunt intensive). Valorile tipice pentru capacităţile molare ale gazelor sunt apropiate de 25 J K^{-1} mol^{-1}. Pentru unele aplicaţii este util să se cunoască **capacitatea calorică specifică** (sau mai simplu,"căldura specifică") a unei substanţe, care este capacitatea calorică pe unitatea de masă, de obicei pe gram de substanţă. Capacitatea calorică specifică a apei la temperatura camerei este 4 J K^{-1}. În general, capacităţile calorice depind de temperatură (Fig. 2.12) şi tind spre zero la temperaturi foarte scăzute. Cu toate acestea, pe domenii mici de temperatură şi peste temperatura camerei, variaţia este destul de mică şi pentru calcule aproximative, capacităţile calorice pot fi considerate aproape independente de temperatură.

Capacitatea calorică poate fi folosită pentru a corela o variaţie de energie internă cu o variaţie de temperatură a unui sistem la volum constant. Din ecuaţia 16 (şi, mai direct, din Fig. 2.13) rezultă că:

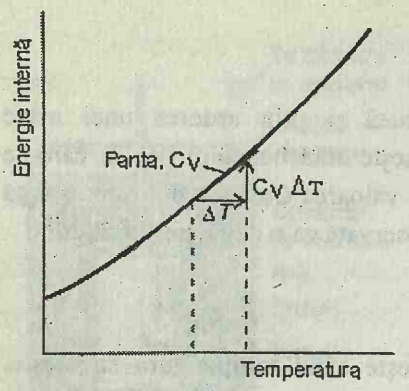


Fig. 2.13. Când temperatura unui sistem la volum constant creşte cu ΔT, energia internă creşte cu $C_V \Delta T$, unde C_V este capacitatea calorică la volum constant. Relaţia $\Delta U = C_V \Delta T$ este strict valabilă numai pentru creşteri infinitezimale de temperatură, dar dacă, după cum se arată aici, capacitatea calorică este practic constantă pe domeniul de temperatură de interes, atunci poate fi folosită expresia aproximativă.

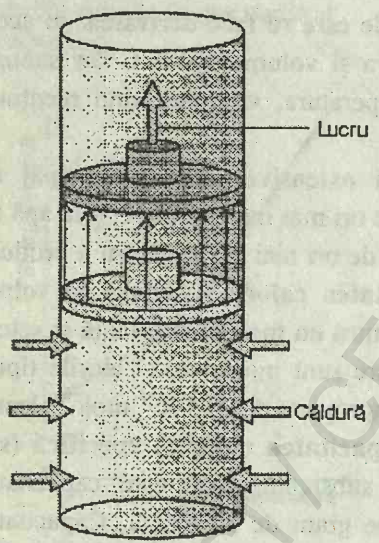


Fig. 2.14. Dacă un sistem este menţinut la presiune constantă, dar îşi poate varia volumul, atunci o parte din energia primită sub formă de căldură poate reveni în mediu ca lucru. În acest caz, variaţia energiei interne este mai mică decât energia primită sub formă de căldură.

$$dU = C_V\, dT \quad \text{la volum constant} \tag{17a}$$

Prin urmare, o variaţie infinitezimală de temperatură produce o variaţie infinitezimală de energie internă, iar constanta de proporţionalitate este capacitatea calorică la volum constant. În cazul în care capacitatea calorică este independentă de temperatură pe domeniul de temperatură studiat, atunci o variaţie finită de temperatură ΔT produce o variaţie finită de energie internă ΔU, unde:

$$\Delta U = C_V \Delta T \tag{17b}$$

Întrucât o variaţie de energie internă poate fi identificată cu căldura absorbită la volum constant (ec. 13b), ultima ecuaţie poate fi scrisă în forma:

$$q_V = C_V \Delta T \tag{17c}$$

Această relaţie oferă o cale simplă pentru măsurarea capacităţii calorice a unei probe: o cantitate măsurată de căldură este furnizată unei probe (de exemplu, electric), şi se înregistrează creşterea de temperatură rezultată. Raportul dintre căldura absorbită şi creşterea de temperatură pe care o produce reprezintă capacitatea calorică a probei.

O capacitate calorică mare, pentru o cantitate de căldură dată, determină doar o mică creştere de temperatură (proba are o mare capacitate pentru căldură). O capacitate calorică infinită presupune că nu va exista nici o creştere de temperatură indiferent cât de multă căldură ar fi absorbită. Într-o tranziţie de fază (de exemplu la punctul de fierbere al apei), temperatura substanţei nu creşte în timp ce se absoarbe căldura (energia este folosită pentru producerea tranziţiei de fază endoterme, în acest caz evaporarea apei, şi nu pentru creşterea temperaturii sale); prin urmare, la temperatura unei tranziţii de fază, capacitatea calorică a unei probe este infinit.

Entalpia

Variaţia de energie internă nu este egală cu căldura absorbită dacă sistemul este liber să-şi modifice volumul. În aceste condiţii, o parte din energia primită de sistem sub formă de căldură este cedată în mediu ca lucru de dilatare (Fig. 2.14) şi deci dU este mai mic decât dq. În acest caz, se poate arăta că această cantitate de căldură primită de sistem este egală cu variaţia altei proprietăţi termodinamice a sistemului, **entalpia** H. Entalpia se defineşte ca:

$$H = U + pV \tag{18}$$

unde p este presiunea sistemului şi V este volumul său. (Termenul pV este o parte din definiţia lui H pentru orice sistem şi faptul că acelaşi termen apare şi în ecuaţia de stare a gazelor perfecte este o simplă coincidenţă). Întrucât U, p şi V depind numai de starea sistemului la un moment dat, entalpia este o funcţie de stare. Ca pentru orice funcţie de stare, variaţia de entalpie între o pereche de stări, iniţială şi finală, este independentă de drumul urmat între acestea.

O interpretare deosebit de importantă a entalpiei este aceea că *o variaţie de entalpie este egală cu căldura absorbită la presiune constantă de către*

un sistem (atâta timp cât sistemul nu efectuează şi un lucru suplimentar):

$$dH = dq \quad \text{(la presiune constantă, fără lucru suplimentar)} \qquad (19a)$$

Pentru o transformare finită:

$$\Delta H = q_p \qquad (19b)$$

JUSTIFICARE

Pentru o variaţie generală în starea unui sistem, U variază la $U + dU$, p la $p + dp$ şi V la $V + dV$, astfel încât H variază de la $U + pV$ la:

$$H + dH = (U + dU) + (p + dp)(V + dV)$$
$$= U + dU + pV + pdV + Vdp + dpdV$$

Ultimul termen este produsul a două cantităţi infinit mici şi deci poate fi neglijat. Ca urmare, observând în partea dreaptă că $U + pV = H$, se obţine pentru variaţia de entalpie:

$$H + dH = H + dU + pdV + Vdp$$

şi deci:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Dacă acum se substituie în această ecuaţie

$$dU = dq + dw$$

se obţine:

$$dH = dq + dw + pdV + Vdp$$

Dacă sistemul se află în echilibru mecanic cu mediul la o presiune p şi efectuează numai lucru de dilatare, se poate scrie $dw = -pdV$ şi se obţine:

$$dH = dq + Vdp$$

Impunem acum condiţia ca încălzirea să aibă loc la presiune constantă, deci $dp = 0$. Atunci:

$dH = dq$ (la presiune constantă, fără lucru suplimentar)

ca în ec. 19a.

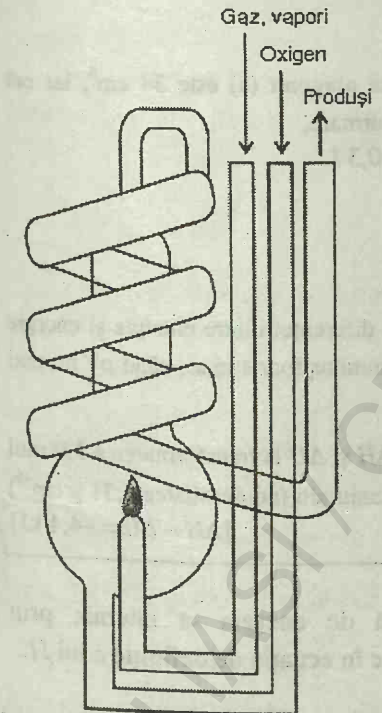


Fig. 2.15. Un calorimetru cu flacără la presiune constantă se obţine prin imersarea sa într-o baie de apă. Combustia are loc în timp ce o cantitate cunoscută de reactant se trece prin flacără şi se înregistrează creşterea temperaturii.

Rezultatul obţinut în ec. 19 stabileşte că, dacă un sistem este menţinut la presiune constantă şi poate avea loc numai lucru de dilatare, atunci variaţia de entalpie este egală cu energia absorbită sub formă de căldură. De exemplu, dacă se trece o energie de 36 kJ printr-o rezistenţă electrică imersată într-un vas cu apă deschis, atunci entalpia apei creşte cu 36 kJ şi se scrie: $\Delta H = +36$ kJ.

Măsurarea variaţiei de entalpie

O variaţie de entalpie poate fi măsurată calorimetric prin înregistrarea variaţiei de temperatură care însoţeşte o transformare fizică sau chimică, ce are loc la presiune constantă. Pentru o reacţie de combustie poate fi folosit un **calorimetru cu flacără adiabatic** (Fig. 2.15) pentru măsurarea lui ΔT, când o cantitate dată de substanţă arde în oxigen. O altă cale pentru determinarea variaţiei de entalpie este măsurarea variaţiei de energie internă folosind o bombă calorimetrică şi convertirea apoi a lui ΔU în ΔH. Întrucât solidele şi

lichidele au volume molare mici, termenul pV_m este foarte mic, astfel că entalpia molară şi energia internă molară sunt practic identice. În consecinţă, dacă un proces implică numai solide sau lichide, valorile ΔH şi ΔU sunt foarte apropiate. Din punct de vedere fizic, astfel de procese sunt însoţite de o variaţie finită de volum, sistemul efectuează un lucru neglijabil asupra mediului şi deci energia primită rămâne în întregime în interiorul sistemului.

Exemplul 2.3. *Relaţia dintre ΔH şi ΔU* (1)

Variaţia energiei interne la transformarea a 1,0 mol $CaCO_3$ din forma calcit în aragonit este de +0,21 kJ. Să se calculeze diferenţa dintre variaţia de entalpie şi de energie internă la presiunea de 1,0 bar, dacă densităţile solidelor sunt 2,71 şi, respectiv, 2,93 g cm^{-3}.

Metoda. Punctul de plecare pentru calcul este relaţia dintre entalpia unei substanţe şi energia sa internă (ec. 18). Diferenţa dintre cele două mărimi poate fi exprimată prin presiune şi diferenţa dintre volumele lor molare, care, la rândul său se poate calcula din masele molare M şi densităţile lor ρ, folosind $M = \rho V_m$.

Rezolvare. Variaţia de entalpie în timpul transformării este:

$$\Delta H = H(\text{aragonit}) - H(\text{calcit})$$
$$= \{U(\text{a}) + pV(\text{a})\} - \{U(\text{c}) + pV(\text{c})\}$$
$$= \Delta U + p\{V(\text{a}) - V(\text{c})\} = \Delta U + p\Delta V$$

Volumul pentru 1,0 mol $CaCO_3$ (100 g) ca aragonit (a) este 34 cm^3, iar cel pentru 1,0 mol $CaCO_3$ calcit (c) este 37 cm^3. Prin urmare,

$$p\Delta V = (1{,}0\times10^5\ \text{Pa}) \times (34 - 37)\times10^{-6}\ \text{m}^3 = -0{,}3\ \text{J}$$

(întrucât 1 Pa m^3 = 1 J). Deci:

$$\Delta H - \Delta U = -0{,}3\ \text{J}$$

care reprezintă doar 0,1% din valoarea lui ΔU.

Comentariu. De obicei este justificată neglijarea diferenţei dintre entalpie şi energie internă pentru fazele condensate, cu excepţia presiunilor foarte mari, când pV nu mai este neglijabil.

Exerciţiul E2.3. Să se calculeze diferenţa dintre ΔH şi ΔU la transformarea a 1,0 mol de staniu cenuşiu (cu densitatea 5,75 g cm^{-3}) în staniu alb (cu densitatea 7,31 g cm^{-3}) la presiunea de 10,0 bar. La 298 K, $\Delta H = +2{,}1$ kJ. [$\Delta H - \Delta U = -4{,}4$ kJ]

Entalpia unui gaz perfect este legată de energia sa internă, prin substituirea ecuaţiei de stare a gazelor perfecte în ecuaţia de definiţie a lui H:

$$H = U + pV = U + nRT$$

Această relaţie presupune că variaţia de entalpie într-o reacţie chimică ce implică gaze este:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \qquad (20)^o$$

unde Δn_g este variaţia numărului de moli de gaz din reacţie. De exemplu, în reacţia:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta n_g = -3\ \text{moli}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Întrucât 3 moli de compuşi în fază gazoasă sunt înlocuiţi de 2 moli în fază lichidă, iar la 298 K, variaţia de entalpie şi de energie internă din sistem sunt legate prin:

$$\Delta H - \Delta U = (-3\ \text{mol}) \times RT \approx -7{,}5\ \text{kJ}$$

Se constată că diferenţa este în kilojoule şi nu în joule ca în exemplul 2.3.

Exemplul 2.4. *Relaţia dintre ΔH şi ΔU* (2)

Variaţia de entalpie care însoţeşte formarea a 1,00 mol $NH_3(g)$ din elemente la 298 K este de −46,1 kJ. Să se calculeze variaţia energiei interne.

Metoda. Pentru a răspunde la astfel de întrebări este necesar să se calculeze Δn_g din coeficienţii stoichiometrici ai reacţiei chimice şi să se folosească apoi ec. 20.

Rezolvare. Reacţia chimică este:

$$\tfrac{3}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}N_2(g) \rightarrow NH_3(g)$$

Variaţia numărului de moli în fază gazoasă este:

$$\Delta n_g = 1{,}00\ \text{mol} - 1{,}50\ \text{mol} - 0{,}50\ \text{mol} = -1{,}00\ \text{mol}$$

Întrucât $RT = 2{,}48\ \text{kJ mol}^{-1}$ la 298 K,

$$\Delta U = \Delta H - (-1{,}00\ \text{mol}) \times RT = -43{,}6\ \text{kJ}$$

Comentariu. Diferenţa este de 5% din variaţia de entalpie, o diferenţă mult mai semnificativă faţă de transformarea unei faze condensate într-alta. O sursă importantă de erori în acest procedeu este ipoteza că gazele se comportă perfect.

Exerciţiul E2.4. Să se calculeze ΔU pentru combustia a 1,00 mol de propenă, dacă $\Delta H = -2058$ kJ [−2052 kJ]

Exemplul 2.5. *Calcularea variaţiei de entalpie*

Se încălzeşte apa la fierbere, la presiunea de 1,0 atm. La trecerea unui curent electric de 0,50 A, de la o sursă de 12 V, timp de 300 s printr-o rezistenţă aflată în contact termic cu ea, s-a găsit că s-au evaporat 0,798 g de apă. Să se calculeze variaţia de energie internă molară şi de entalpie molară la punctul de fierbere (373,15 K).

Metoda. Întrucât vaporizarea are loc la presiune constantă, variaţia de entalpie este egală cu cantitatea de căldură primită de la rezistenţă. Prin urmare, trebuie calculată căldura primită (din $q = IVt$), se exprimă aceasta ca o variaţie de entalpie şi se transformă rezultatul într-o variaţie molară de entalpie prin împărţirea la numărul de moli de apă evaporaţi. Pentru a trece de la variaţia de entalpie la variaţia de energie internă, presupunem că vaporii sunt un gaz perfect şi se foloseşte ec. 20.

Rezolvare. Variaţia de entalpie este:

$$\Delta H = q_p = (0{,}50\ \text{A}) \times (12\ \text{V}) \times (300\ \text{s}) = +1{,}8\ \text{kJ}$$

Întrucât 0,796 g de apă corespund la 0,0443 moli H_2O, entalpia molară de vaporizare este:

$$\Delta H_m = +\frac{1{,}8\,\text{kJ}}{0{,}0443\,\text{mol}} = +41\,\text{kJ mol}^{-1}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În procesul:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$$

variaţia numărului de moli de gaz este $\Delta n_g = +1$ mol, deci:

$$\Delta U_m = \Delta H_m - RT = +38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Comentariu. Semnul plus se adaugă la mărimile pozitive pentru a sublinia că ele reprezintă o creştere de energie internă sau de entalpie. Se observă că variaţia de energie internă este mai mică decât variaţia de entalpie, întrucât o parte din energie a fost cedată mediului, ca lucru de dilatare la formarea vaporilor.

Exerciţiul E2.5. Entalpia molară de vaporizare a benzenului la punctul său de fierbere (353,25 K) este de 30,8 kJ mol^{-1}. Care este variaţia de energie internă molară? Cât timp ar trebui ca aceeaşi sursă de 2 V să alimenteze cu un curent de 0,50 A pentru a se evapora 10 g de probă ? [+27,9 kJ mol^{-1}, 660 s]

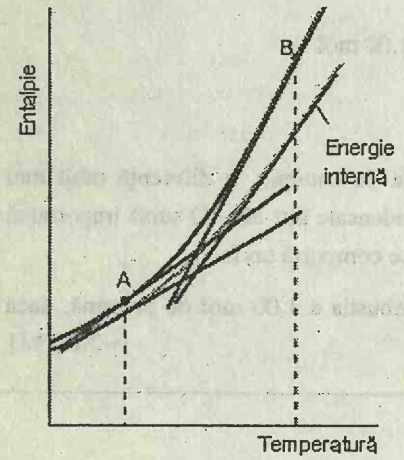


Fig. 2.16. Panta unui grafic al entalpiei unui sistem, menţinut la presiune constantă, în funcţie de temperatură, reprezintă capacitatea calorică la presiune constantă. Panta graficului poate varia cu temperatura. Astfel, capacităţile calorice în A şi B sunt diferite. Pentru gaze, panta graficului entalpiei funcţie de temperatură este mai abruptă decât a energiei interne funcţie de temperatură, şi deci $C_{p,m}$ este mai mare decât $C_{V,m}$.

Variaţiile de entalpie şi de energie internă pot fi măsurate şi prin metode necalorimetrice (vezi capitolele 8 şi 10).

Variaţia entalpiei cu temperatura

Entalpia unei substanţe creşte la creşterea temperaturii. Relaţia dintre creşterea de entalpie şi creşterea temperaturii depinde de condiţii (de exemplu, presiune sau volum constant). Cea mai importantă condiţie este la presiune constantă, iar panta graficului entalpiei în funcţie de temperatură, la presiune constantă (Fig. 2.16) se numeşte **capacitatea calorică la presiune constantă**, C_p. Mai exact:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad (21)$$

Capacitatea calorică la presiune constantă este similară cu capacitatea calorică la volum constant şi este tot o proprietate extensivă. **Capacitatea calorică molară la presiune constantă**, $C_{p,m}$ este capacitatea calorică a unui mol de substanţă; ea este o proprietate intensivă.

Capacitatea calorică la presiune constantă se foloseşte pentru corelarea variaţiei de entalpie cu variaţia temperaturii. Pentru variaţii infinitezimale de temperatură:

$$dH = C_p dT \text{ (la presiune constantă)} \qquad (22a)$$

Dacă pentru intervalul de temperatură analizat capacitatea calorică este constantă, atunci pentru o creştere finită de temperatură:

$$\Delta H = C_p \Delta T \text{ (la presiune constantă)} \qquad (22b)$$

Întrucât o creştere de entalpie are semnificaţia unei cantităţi de căldură absorbite la presiune constantă, în practică ultima ecuaţie se scrie:

$$q_p = C_p \Delta T \qquad (23)$$

Această expresie arată cum se poate măsura capacitatea calorică a unei probe: se transferă o cantitate măsurată de căldură la presiune constantă (de exemplu, într-o probă în atmosferă deschisă) şi se înregistrează creşterea de

BCU CLUJ CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

temperatură.

Variaţia capacităţii calorice cu temperatura poate fi uneori neglijată pe intervale mici de temperatură; această aproximaţie este destul de precisă pentru un gaz monoatomic perfect (un gaz nobil). Cu toate acestea, când trebuie să se ţină seama de variaţia cu temperatura, o expresie empirică aproximativă convenabilă este:

$$C_{p,\mathrm{m}} = a + bT + \frac{c}{T^2} \qquad (24)$$

Parametrii empirici a,b şi c sunt independenţi de temperatură. Câteva valori tipice se dau în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2 Variaţia cu temperatura a capacităţilor calorice molare $C_{p,\mathrm{m}}/(\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}) = a + bT + c/T^2$

	a	b ($10^{-3}\mathrm{K^{-1}}$)	c ($10^{5}\mathrm{K^{2}}$)
C(s,grafit)	16,86	4,77	−8,54
CO_2(g)	44,22	8,79	−8,62
H_2O(l)	75,29	0	0
N_2(g)	28,58	3,77	−0,50

Exemplul 2.6. *Evaluarea variaţiei de entalpie cu temperatura*

Care este variaţia de entalpie molară a N_2 la încălzirea de la 25°C la 100°C ? Se vor folosi datele din tabelul 2.2.

Metoda. Capacitatea calorică a N_2 variază cu temperatura şi deci nu se poate folosi ec. 22b (care presupune constantă capacitatea calorică a substanţei). Prin urmare, trebuie să folosim ec. 22a, se substituie ec. 24 privind dependenţa capacităţii calorice de temperatură şi se integrează expresia rezultată de la 25°C la 100°C.

Rezolvare. Prin convenţie, vom nota cele două temperaturi T_1 (298 K) şi T_2(373 K). Integrala cerută este:

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} \mathrm{d}H = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) \mathrm{d}T$$

care conduce la:

$$H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2} b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Înlocuind datele numerice se obţine:

H(373 K) = H(298 K) + 2,20 kJ mol^{-1}

Dacă s-ar fi presupus o capacitate calorică constantă de 29,14 J K^{-1} mol^{-1} (valoarea dată de ec. 24 la 25°C), s-ar fi găsit că cele două entalpii diferă cu 2,19 kJ mol^{-1}.

Exerciţiul E2.6. La temperaturi foarte scăzute, capacitatea calorică a unui solid este proporţională cu T^3 şi deci se poate scrie: $C_V = aT^3$. Care este variaţia de entalpie a unei astfel de substanţe când este încălzită de la 0 la o temperatură T ?

[$\Delta H = \frac{1}{4} aT^4$]

Relaţia dintre capacităţi calorice

Majoritatea sistemelor se dilată când sunt încălzite la presiune constantă. Astfel de sisteme efectuează lucru asupra mediului şi deci o parte din energia primită sub formă de căldură se întoarce în mediu. Prin urmare, temperatura sistemului creşte mai puţin decât atunci când încălzirea are loc la volum

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

constant. O creştere mai mică de temperatură implică o capacitate calorică mai mare, de unde rezultă că, în majoritatea cazurilor, *capacitatea calorică la presiune constantă a unui sistem este mai mare decât capacitatea sa calorică la volum constant.*

Între cele două capacităţi calorice ale unui gaz perfect există o relaţie simplă:

$$C_p - C_V = nR \qquad (25)^o$$

(Această relaţie va fi dedusă în §3.3). Prin urmare, capacitatea calorică molară a unui gaz perfect este cu circa 8 J K^{-1} mol^{-1} mai mare la presiune constantă decât la volum constant. Întrucât capacitatea calorică la volum constant a unui gaz monoatomic este de cca 25 J K^{-1} mol^{-1}, această diferenţă este semnificativă şi trebuie să fie luată în considerare.

TERMOCHIMIA

Studiul căldurii produse sau necesare în reacţiile chimice se numeşte **termochimie**. Termochimia este o ramură a termodinamicii, întrucât un vas de reacţie şi conţinutul său formează un sistem, iar reacţiile chimice produc variaţia energiei între sistem şi mediu. Astfel, se poate folosi calorimetria pentru a măsura căldura produsă sau absorbită de o reacţie chimică şi se poate identifica q cu o variaţie de energie internă (dacă reacţia are loc la volum constant) sau de entalpie (dacă reacţia are loc la presiune constantă). Invers, dacă se cunoaşte ΔU sau ΔH pentru o reacţie, atunci se poate prevedea căldura de reacţie ce s-ar putea produce.

S-a arătat deja că un proces care degajă căldură este exoterm, iar cel care absoarbe căldură este endoterm. Întrucât degajarea de căldură reprezintă o scădere de entalpie a unui sistem (la presiune constantă), se poate acum constata că *un proces exoterm este procesul pentru care* $\Delta H < 0$. Invers, întrucât absorbţia de căldură conduce la o creştere a entalpiei, *un proces endoterm este un proces în care* $\Delta H > 0$.

2.5. Variaţii de entalpie standard

Variaţii de entalpie standard sunt înregistrate pentru procese care au loc într-o serie de condiţii standard. În tratarea de faţă se va considera, în majoritatea cazurilor, **variaţia de entalpie standard** ΔH^θ, adică variaţia de entalpie pentru un proces în care speciile iniţiale şi finale se află în **stările lor standard**:[2]

---

[2] Alegerea a 1 bar (1 bar = 10^5 Pa) ca presiune standard (în loc de 1 atm) pentru raportarea datelor termodinamice este de dată recentă. La nivelul de precizie al majorităţii datelor, în special acelea referitoare la lichide şi solide, diferenţele în valori sunt neglijabile. O analiză minuţioasă a consecinţelor acestei schimbări este făcută de R.D.Freeman în *Bulletin of Chemical Thermodynamics*, **25**, 523 (1982).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Starea standard a unei substanţe la o anumită temperatură este forma sa pură la presiunea de 1bar.

De exemplu, starea standard a etanolului lichid la 298 K este etanolul lichid pur la 298 K şi 1 bar; starea standard a fierului solid la 500 K este fierul pur la 500 K şi 1 bar. Variaţia de entalpie standard pentru o reacţie sau un proces fizic este diferenţa între stările sandard ale produşilor şi reactanţilor, la aceeaşi temperatură specificată.

De exemplu, **entalpia de vaporizare**[3] **standard** $\Delta_{vap}H^{\theta}$, este variaţia de entalpie pe mol, când un lichid pur, la 1 bar se evaporă într-un gaz, la 1 bar:

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta_{vap}H^{\theta} = +40{,}66 \text{ kJ mol}^{-1}$ la 373 K

După cum se arată şi în acest exemplu, entalpiile standard pot fi raportate la orice temperatură. Totuşi, temperatura recomandată pentru raportarea datelor termodinamice este 298,15 K (corespunzând la 25°C). Întrucât această temperatură este frecvent menţionată, ea este uneori indicată prin simbolul special $\mathcal{T}$, stabilit pentru "temperatura convenţională". Dacă nu există alte menţiuni, toate datele termodinamice din această carte se vor referi la această temperatură convenţională.

Entalpii ale transformărilor fizice

Variaţia de entalpie standard care însoţeşte transformarea unei stări fizice se numeşte **entalpie standard de transformare** şi se notează prin $\Delta_{tr}H^{\theta}$ (tabelul 2.3). Entalpia standard de vaporizare, $\Delta_{vap}H^{\theta}$ este un exemplu.

Tabelul 2.3. Entalpii standard de topire şi de vaporizare la temperatura de tranziţie, $\Delta_{tr}H^{\theta}$ /(kJ mol^{-1})

	T_t/K	Topire	T_v/K	Vaporizare
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C_6H_6	278,61	10,59	353,2	30,8
H_2O	273,15	6,008	373,15	40,656
				44,016 la 298 K
He	3,5	0,021	4,22	0,084

Un alt exemplu este **entalpia standard de topire**, $\Delta_{top}H^{\theta}$ - variaţia de entalpie care însoţeşte trecerea unui solid într-un lichid:

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_{top}H^{\theta}$ (273 K) = +6,01 kJ mol^{-1}

Ca şi în acest caz, uneori este convenabil să se cunoască variaţia de entalpie standard atât la temperatura de tranziţie, cât şi la temperatura convenţională. Un al treilea exemplu este **entalpia standard de sublimare**,

---

[3] Recomandarea IUPAC, pe care o vom urma, este de a adăuga indicele inferior la Δ, ca în $\Delta_{vap}H$. În mod obişnuit totuşi, indicele se adaugă la ΔH, ca în ΔH_{vap}, în pofida recomandării IUPAC, şi probabil această notaţie se va mai păstra şi în viitor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\Delta_{sub}H^{\theta}$ - entalpia standard pentru trecerea directă a unui solid în stare de vapori.

De exemplu:

$C(s, grafit) \rightarrow C(g) \quad \Delta_{sub}H^{\theta}\,(298\ K) = +716{,}68\ kJ\ mol^{-1}$

Întrucât entalpia este o funcţie de stare, o variaţie de entalpie este independentă de drumul urmat între cele două stări. Această însuşire este deosebit de importantă în termochimie, întrucât indiferent de modul în care se produce transformarea se va obţine aceeaşi valoare pentru ΔH^{θ} (atâta timp cât stările iniţială şi finală sunt aceleaşi). De exemplu, trecerea unui solid în vapori poate fi descrisă fie ca o sublimare:

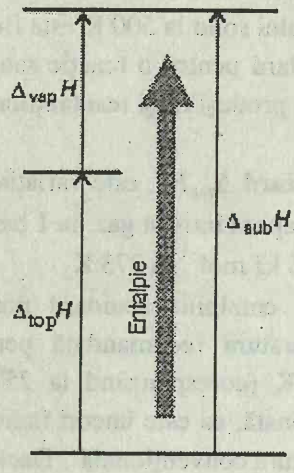
$H_2O(s) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{sub}H^{\theta}$

fie în două etape, mai întâi topirea şi apoi vaporizarea lichidului rezultat:

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta_{top}H^{\theta}$

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{vap}H^{\theta}$

Total: $H_2O(s) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{top}H^{\theta} + \Delta_{vap}H^{\theta}$



1

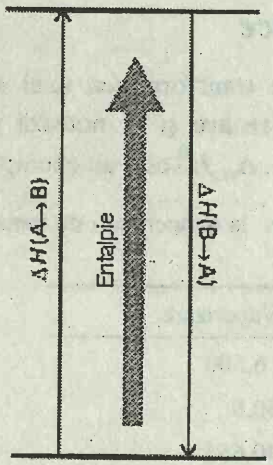
Întrucât rezultatul global al căii indirecte este acelaşi cu cel pe calea directă, variaţia totală de entalpie este aceeaşi în cele două cazuri (schema 1) şi rezultă (pentru procese care au loc la aceeaşi temperatură) că:

$\Delta_{sub}H^{\theta} = \Delta_{top}H^{\theta} + \Delta_{vap}H^{\theta}$

O concluzie imediată este că, întrucât entalpiile de topire sunt întotdeauna pozitive, entalpia de sublimare a unei substanţe este mai mare decât entalpia sa de vaporizare (la o temperatură dată).

O altă consecinţă a lui H ca funcţie de stare este că variaţiile de entalpie standard ale procesului direct şi invers trebuie să difere numai prin semn (schema 2):

$\Delta H^{\theta}\,(A \rightarrow B) = -\Delta H^{\theta}\,(B \rightarrow A)$



2

De exemplu, cum entalpia de vaporizare a apei este +44 kJ mol^{-1} la 298 K, entalpia sa de condensare la aceeaşi temperatură este de –44 kJ mol^{-1}.

Entalpia standard de dizolvare $\Delta_{sol}H^{\theta}$ a unei substanţe este variaţia de entalpie standard la dizolvarea sa într-o anumită cantitate de solvent. **Entalpia limită de dizolvare** este variaţia entalpiei standard la dizolvarea unei substanţe într-o cantitate infinită de solvent, atfel încât interacţiunile dintre ioni (sau dintre molecule, dacă solutul este neelectrolit) sunt practic neglijabile. Pentru HCl:

$HCl(g) \rightarrow HCl(aq) \qquad \Delta_{sol}H^{\theta} = -75{,}14\ kJ\ mol^{-1}$

şi astfel, o cantitate de căldură de 75 kJ este degajată la dizolvarea a 1,0 mol de HCl pentru a obţine o soluţie infinit diluată. Câteva exemple se dau în tabelul 2.4. Diferite tipuri de entalpii întâlnite în termochimie sunt prezentate în tabelul 2.5.

Tabelul 2.4. Entalpii limită de dizolvare, $\Delta_{sol}H^{\theta}$/kJ mol^{-1}), la 298 K

NaF(s)	+1,90
KF(s)	–17,74
NH_4NO_3(s)	+25,9
NaCl(s)	+3,89
KCl(s)	+17,22
H_2SO_4(l)	–95,28

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 2.5. Entalpii de transformare

Tranziţie	Proces	Simbol†
Tranziţie	Faza α→Faza β	$\Delta_{tr}H$
Topire	s→l	$\Delta_{top}H$
Vaporizare	l→g	$\Delta_{vap}H$
Sublimare	s→g	$\Delta_{sub}H$
Amestecarea fluidelor	Pur→amestec	$\Delta_{am}H$
Dizovare	Solut→soluţie	$\Delta_{sol}H$
Hidratare	$X^{\pm}(g) \rightarrow X(aq)$	$\Delta_{hid}H$
Atomizare	Specie(s,l,g)→atomi(g)	$\Delta_{at}H$
Ionizare	$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}(g)$	$\Delta_{ion}H$
Acceptare de electron	$X(g) + e^{-}(g) \rightarrow X^{-}(g)$	$\Delta_{e}H$
Reacţie	Reactanţi→produşi	$\Delta_{r}H$
Combustie	$Compus(s,l,g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l,g)$	$\Delta_{c}H$
Formare	Elemente→compus	$\Delta_{f}H$
Activare	Reactanţi→complex activat	$\Delta^{\neq}H$

† Recomandări IUPAC. Practic, se foloseşte şi notaţia ΔH_{tr}

Entalpii de ionizare

Deosebit de importante sunt variaţiile de entalpie care însoţesc formarea cationilor şi anionilor atomilor şi moleculelor în fază gazoasă.

Entalpia de ionizare $\Delta_{ion}H^{\theta}$ este variaţia entalpiei molare standard pentru îndepărtarea unui electron dintr-o specie în fază gazoasă:

$$Na(g) \rightarrow Na^{+}(g) + e^{-}(g)$$

Întrucât 1 mol de reactanţi gazoşi dau 2 moli de produşi gazoşi (deci $\Delta n_g = +1$ mol), **energia de ionizare**, E_i (energia internă molară de ionizare) şi entalpia de ionizare diferă prin termenul RT:

$$\Delta_{ion}H^{\theta} = E_i + RT \qquad (26)$$

Întrucât RT este de cca. 2,5 kJ mol^{-1} la temperatura camerei, iar energiile de ionizare tipice sunt de peste 100 de ori mai mari, în calcule aproximative se poate neglija diferenţa dintre $\Delta_{ion}H^{\theta}$ şi E_i. În tabelul 2.6 se dau câteva energii de ionizare ale unor elemente.

Tabelul 2.6. Prima şi a doua energie de ionizare, E_i/(kJ mol^{-1})

H	1312	
He	2372	5251
Mg	738	1451
Na	496	4563

Şi un cation mai poate fi ionizat, caz în care variaţia de energie internă se numeşte **a doua energie de ionizare**, E_{i2} , a elementului. A doua energie de ionizare (ca şi variaţia de entalpie corespunzătoare) este întotdeauna mai mare decât prima, întrucât este necesară o energie mai mare pentru îndepărtarea unui electron dintr-o specie încărcată pozitiv decât dintr-o moleculă neutră. Energiile de ionizare şi, din acestea, entalpiile de ionizare, se obţin frecvent din măsurători spectroscopice, după cum se va vedea în capitolul 13.

Variaţia de entalpie standard care însoţeşte fixarea unui electron de un atom, ion sau moleculă în fază gazoasă este **entalpia de acceptare a unui electron**, $\Delta_{e}H^{\theta}$:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 2.7. Afinităţi pentru electron, E_{ac} /(kJ mol^{-1})

Cl	349		
F	328		
H	73		
O	141	O^-	−844

Tabelul 2.8. Entalpii de disociere a legăturii, ΔH^θ (A–B) /(kJ mol^{-1}) la 298 K

H–CH_3	435
H–Cl	431
H–H	436
H–OH	492
H–O	428
H_3C–CH_3	368

Tabelul 2.9. Entalpii de legătură medii, B(A–B) /(kJ mol^{-1})

	H	C	N	O
H	436			
C	412	348		
		612		
		838		
N	388	305	163	
		613	409	
			944	
O	463	360	157	146
				497

Valorile succesive sunt respectiv pentru legăturile simple, duble şi triple.

Tabelul 2.10. Entalpii standard de atomizare $\Delta_{at}H^\theta$ /(kJ mol^{-1}) la 298 K

C(s,grafit)	+716,7
Cu(s)	+338,3
K(s)	+89,2
Na(s)	+107,3

$Cl(g) + e^-(g) \rightarrow Cl^-(g)$ $\quad \Delta_c H^\theta = -351{,}2$ kJ mol^{-1}

Variaţia cu semn schimbat a energiei interne corespunzătoare se numeşte **afinitate pentru electron**, E_{ac} a elementului (tabel 2.7). Cu această schimbare de semn, o *afinitate pentru electron corespunde la un câştig exoterm de electron*. De exemplu, fixarea unui electron la un atom de O este exotermă (tabel 2.7), deci oxigenul are o afinitate pozitivă pentru electron. Dar fixarea unui al doilea electron este puternic endotermă, şi deci O^- are o afinitate negativă pentru electron. La fel ca în cazul formării cationilor, variaţia de energie internă şi variaţia de entalpie diferă prin *RT*:

$$\Delta_c H^\theta = -E_{ac} - RT \qquad (27)$$

Entalpii de legătură

Entalpia de disociere a unei legături, ΔH^θ (A–B), este entalpia standard de reacţie pentru ruperea legăturii A–B:

$A–B(g) \rightarrow A(g) + B(g)$ $\quad \Delta H^\theta$ (A–B)

A şi B pot fi atomi sau grupe de atomi, de exemplu:

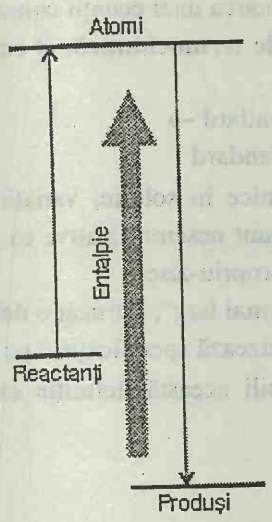
$CH_3OH(g) \rightarrow CH_3(g) + OH(g)$ $\quad \Delta H^\theta$ (CH_3–OH) = +380 kJ mol^{-1}

Câteva valori experimentale sunt trecute în tabelul 2.8.

Entalpia de disociere a unei legături date depinde de structura restului moleculei: pentru H_2O, de exemplu, ΔH^θ (H–OH) = +492 kJ mol^{-1}, în timp ce pentru fragmentul OH, ΔH^θ (O–H) = +428 kJ mol^{-1}. Îndepărtarea primului sau al celui de-al doilea atom de H conduce la variaţii de entalpie diferite, întrucât structura electronică a moleculei se rearanjează după îndepărtarea primului atom. **Entalpia de legătură medie**, B(A–B) este entalpia de disociere a legăturii A–B, mediată pentru o serie de compuşi analogi (tabelul 2.9). De exemplu, entalpia legăturii O–H s-a calculat folosind datele pentru H_2O şi compuşi similari, cum ar fi ΔH^θ (CH_3O–H) = +437 kJ mol^{-1} din metanol. Entalpiile de legătură medii sunt foarte utile, pentru că ne permit evaluarea variaţiilor de entalpie din reacţii pentru care nu există alte date disponibile (vezi exemplul 2.7). Cu toate acestea, ele ar trebui folosite numai în absenţa altor date mai precise, iar concluziile obţinute din aceste calcule trebuie privite cu deosebită precauţie.

Variaţia de entalpie standard care însoţeşte separarea tuturor atomilor dintr-o substanţă (care poate fi un element sau un compus) se numeşte **entalpie de atomizare** $\Delta_{at}H^\theta$. De exemplu, entalpia de atomizare a H_2O gaz este suma entalpiilor de disociere a legăturilor HO–H şi H–O, care conform tabelului 2.8, este +920 kJ mol^{-1}. În tabelul 2.10 sunt trecute câteva valori şi pentru alte substanţe. Entalpia de atomizare este identică cu entalpia de sublimare pentru un element solid care se evaporă într-un gaz monoatomic, ca în procesul: Na(s) → Na(g).

BCUCLUJ UNIVERSITY LIBRARY



3

Exemplul 2.7. *Folosirea datelor de entalpii de legătură medii*

Să se folosească datele de entalpii de legătură medii şi entalpii de atomizare pentru calcularea variaţiei de entalpie standard care însoţeşte reacţia:

$$C(s, grafit) + 2H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$$

Metoda. Trebuie să se exprime entalpia cerută prin entalpiile date. Procedeul general constă în desfacerea moleculelor de reactanţi în atomi şi apoi folosirea acestor atomi pentru a forma produsul, adică invers procesului de atomizare (schema 3). Variaţia de entalpie în prima etapă este deci entalpia de atomizare a reactanţilor, iar etapa a doua este minus energia de atomizare a produşilor. Produsul gazos trebuie apoi să fie condensat pentru a forma produsul în starea finală dată. Se folosesc datele din tabelele 2.9 şi 2.10.

Rezolvare. Variaţia de entalpie pentru reacţia:

$$C(s, grafit) + 2H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow C(g) + 4H(g) + O(g)$$

în care se consumă 1 mol C este:

$$\Delta H^\ominus = (1\,mol) \times \Delta_{sub}H^\ominus(C,s) + (2\,mol) \times \Delta H^\ominus(H-H) + (\tfrac{1}{2}\,mol) \times \Delta H^\ominus(O=O) = +1837\,kJ$$

Variaţia de entalpie când aceşti atomi formează $CH_3OH(g)$ în reacţia:

$$C(g) + 4H(g) + O(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$

este:

$$\Delta H^\ominus = -\{(3\,mol) \times B(C{-}H) + (1\,mol) \times B(C{-}O) + (1\,mol) \times B(O{-}H)\} = -2061\,kJ$$

Entalpia întregii reacţii este prin urmare suma celor două variaţii de entalpie, –223 kJ. Întrucât entalpia de vaporizare a $CH_3OH(l)$ este +37,99 kJ mol^{-1}, entalpia de condensare a 1 mol CH_3OH este –37,99 kJ. Entalpia totală a reacţiei este deci –261 kJ.

Comentariu. Valoarea măsurată este de –239 kJ mol^{-1}. Diferenţa provine din folosirea entalpiilor de legătură medii în calculul entalpiei de formare a CH_3OH.

Exerciţiul E2.7. Să se calculeze variaţia de entalpie standard pentru reacţia de formare a 1 mol $C_2H_5OH(l)$ din elemente. [–287 kJ]

Entalpii de reacţie

Vom analiza acum variaţiile de entalpie care însoţesc reacţiile chimice. Într-un sens mai larg, **entalpia de reacţie**, $\Delta_r H^\ominus$ este variaţia de entalpie la transformarea reactanţilor aflaţi în stările lor standard, în produşi în stările standard corespunzătare, ca de exemplu:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta_r H^\ominus(298\,K) = -890\,kJ\,mol^{-1}$$

Această valoare standard se referă la reacţia în care 1 mol de CH_4 sub formă de gaz metan pur la presiunea de 1 bar reacţionează complet cu 2 moli de O_2 sub formă de oxigen gazos pur la presiunea de 1 bar pentru a forma

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1 mol CO_2 ca dioxid de carbon pur la 1 bar şi 2 moli H_2O ca apă lichidă pură la 1 bar, toate substanţele fiind la 298 K. Combinarea unei ecuaţii chimice cu o entalpie standard de reacţie se numeşte **ecuaţie termochimică.** O entalpie standard de reacţie se referă la procesul global:

Reactanţi neamestecaţi puri, în stările lor standard →

→ Produşi separaţi puri, în stările lor standard

Cu toate acestea, cu excepţia reacţiilor ionice în soluţie, variaţiile de entalpie care însoţesc amestecarea şi separarea sunt nesemnificative ca ordin de mărime în comparaţie cu contribuţia reacţiei propriu-zise.

În definiţia de mai sus s-a spus "într-un sens mai larg", întrucât o definire mai riguroasă a entalpiei standard de reacţie precizează specificaţia " pe mol" care apare în valoarea lui $\Delta_r H^\theta$. Pentru a stabili această definiţie exactă, considerăm reacţia:

$$2A + B \rightarrow 3C + D$$

scrisă simbolic în forma:

$$0 = 3C + D - 2A - B$$

scăzând reactanţii din ambele părţi (şi înlocuind săgeata cu semnul egal). Această ecuaţie are forma:

$$0 = \sum_J \nu_J J \qquad (28)$$

unde J desemnează substanţele, iar ν_J - coeficienţii stoichiometrici corespunzători din ecuaţia chimică. Aceste numere au valorile:

$$\nu_A = -2 \quad \nu_B = -1 \quad \nu_C = +3 \quad \nu_D = +1$$

Notăm că, în convenţia pe care o vom adopta, coeficienţii stoichiometrici ai produşilor sunt pozitivi, iar cei ai reactanţilor sunt negativi.

Entalpia standard de reacţie se defineşte ca diferenţa dintre entalpiile molare standard ale produşilor şi reactanţilor, înmulţite cu coeficienţii stoichiometrici corespunzători din reacţia chimică:

$$\Delta_r H^\theta = \{3\times H^\theta(C) + H^\theta(D)\} - \{2\times H^\theta(A) + H^\theta(B)\}$$

unde $H^\theta(J)$ este entalpia molară standard a speciilor J la temperatura de lucru. Această expresie este un caz particular al definiţiei generale:

$$\Delta_r H^\theta = \sum_J \nu_J H^\theta(J) \qquad (29)$$

după cum se poate verifica, substituind coeficienţii stoichiometrici daţi mai sus. De exemplu, pentru reacţia:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

coeficienţii stoichiometrici sunt:

$$\nu(N_2) = -1 \quad \nu(H_2) = -3 \quad \nu(NH_3) = +2$$

iar entalpia standard de reacţie este:

$$\Delta_r H^\theta = 2\times H^\theta(NH_3) - \{H^\theta(N_2) + 3\times H^\theta(H_2)\}$$

Există unele entalpii de reacţie cu denumiri speciale şi care au o importanţă deosebită. **Entalpia standard de combustie** $\Delta_c H^\theta$ este entalpia de reacţie standard pentru oxidarea completă a unui compus organic la CO_2 şi

H_2O, dacă acesta conţine C, H şi O, şi la N_2, dacă mai conţine şi N. Reacţia termochimică la care se referă entalpia de combustie se scrie întotdeauna cu coeficientul stoichiometric al compusului egal cu −1. De exemplu, la combustia glucozei:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta_r H^\theta = -2808 \text{ kJ mol}^{-1}$$

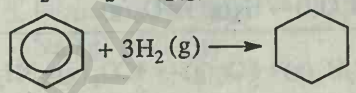
Valoarea menţionată arată că la arderea a 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ în condiţii standard (la 298 K) se degajă o cantitate de căldură de 2808 kJ. Alte exemple se dau în tabelul 2.11.

Tabelul 2.11. Entalpii standard de formare şi de combustie a compuşilor organici, la 298 K

	$\Delta_f H^\theta$ /(kJ mol^{-1})	$\Delta_c H^\theta$ /(kJ mol^{-1})
Benzen, $C_6H_6(l)$	+49,0	−3268
Etan, $C_2H_6(g)$	−84,7	−1560
Glucoză, $C_6H_{12}O_6(s)$	−1274	−2808
Metan, $CH_4(g)$	−74,8	−890
Metanol, $CH_3OH(l)$	−238,7	−726

Entalpia standard de hidrogenare este entalpia de reacţie standard pentru hidrogenarea unui compus organic nesaturat (căruia i se atribuie coeficientul stoichiometric −1 în ecuaţia chimică). Două cazuri deosebit de importante sunt hidrogenarea etenei şi a benzenului:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_3(g) \qquad \Delta_r H^\theta = -137 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\theta = -205 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Interesul pentru aceste două valori constă în observarea faptului că a doua nu este de trei ori mai mare faţă de prima, cum s-ar putea aştepta, ţinând seama că benzenul conţine trei duble legături. Valoarea pentru benzen este mai mică decât 3×(−137 kJ mol^{-1}) cu 206 kJ mol^{-1}, care reprezintă, prin urmare, stabilizarea termochimică a benzenului (deci benzenul este mai apropiat energetic de forma total hidrogenată). Această stabilizare este explicată în §14.9.

Legea lui Hess

Entalpiile standard ale reacţiilor individuale pot fi combinate pentru a obţine entalpia altei reacţii. Această aplicaţie a principiului întâi este cunoscută ca **legea lui Hess.**

Legea lui Hess. Entalpia standard a unei reacţii globale este suma entalpiilor standard ale reacţiilor individuale în care aceasta poate fi descompusă.

Nu este neapărat necesar ca etapele individuale să fie realizabile practic; ele pot fi reacţii ipotetice, singura restricţie este să se închidă bilanţul.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Fundamentarea termodinamică a acestei legi este independenţa de drum a valorii $\Delta_r H^\theta$, ceea ce implică faptul că se poate porni de la anumiţi reactanţi, se poate trece prin orice serie de reacţii (chiar şi ipotetice) pentru a ajunge la anumiţi produşi, iar variaţia totală de entalpie obţinută este aceeaşi.

Exemplul 2.8. *Folosirea legii lui Hess*

Entalpia de reacţie standard pentru hidrogenarea propenei:

$$CH_2{=}CHCH_3(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_2CH_3(g)$$

este de -124 kJ mol^{-1}. Entalpia de reacţie standard pentru combustia propanului:

$$CH_3CH_2CH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O(l)$$

este -2220 kJ mol^{-1}. Să se calculeze entalpia de reacţie standard pentru combustia propenei.

Metoda. Se adună şi se scad reacţiile date, precum şi alte reacţii dacă este nevoie, pentru a obţine reacţia cerută. Se adună şi se scad apoi, în acelaşi fel, entalpiile reacţiilor respective. Date suplimentare sunt în tabelul 2.11.

Rezolvare. Reacţia de combustie cerută este:

$$C_3H_6(g) + \tfrac{9}{2}O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

Reacţia se poate obţine şi însumând reacţiile:

	ΔH^θ /(kJ mol^{-1})
$C_3H_6(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$	-124
$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$	-2220
$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$	$+286$
$C_3H_6(g) + \tfrac{9}{2}O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l)$	-2058

Comentariu. Trebuie dezvoltată abilitatea de asamblare a unei ecuaţii termochimice din altele.

Exerciţiul E2.8. Să se calculeze entalpia de hidrogenare a benzenului din entalpia sa de combustie şi din entalpia de combustie a ciclohexanului. [-205kJ mol^{-1}]

2.6. Entalpii de formare

De multe ori, datele termochimice sunt prezentate prin entalpia unui compus în raport cu elementele sale luate în condiţii standard:

Entalpia standard de formare $\Delta_f H^\theta$ a unei substanţe este entalpia de reacţie standard pentru formarea compusului din elementele sale, luate în stările lor de referinţă.

Starea de referinţă a unui element este starea sa cea mai stabilă la o temperatură dată şi presiunea de 1 bar. De exemplu, la 298 K starea de referinţă a azotului este un gaz cu molecule de N_2, pentru mercur este mercurul lichid, pentru carbon este grafitul, pentru staniu metalic este forma albă. Există o singură excepţie de la această prescripţie generală a stărilor de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 2.12. Entalpii de formare ale compuşilor anorganici, $\Delta_f H^\theta$/(kJ mol^{-1})

$H_2O(l)$	−285,8	$H_2O_2(l)$	−187,8
$NH_3(g)$	−46,1	$N_2H_4(l)$	+50,6
$NO_2(g)$	+33,2	$N_2O_4(g)$	+9,2
NaCl(s)	−411,2	KCl(s)	−436,8

Tabelul 2.13. Entalpii de reţea, ΔH_L^θ/(kJ mol^{-1}), la 298 K

NaF	926
NaCl	787
KCl	717
MgO	3850
MgS	3406

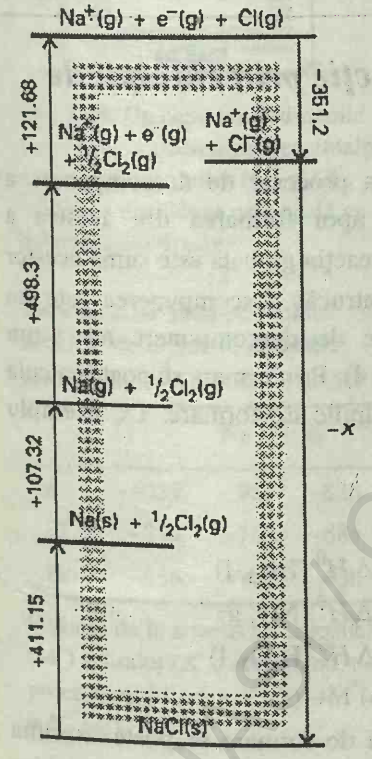


Fig. 2.17. Un ciclu Born - Haber pentru determinarea entalpiei de reacţie. Suma variaţiilor de entalpie în jurul ciclului trebuie să fie zero. Cu alte cuvinte, înălţimea din partea stângă trebuie să fie egală cu înălţimea din partea dreaptă. Din această egalitate se poate determina x.

referinţă: starea de referinţă a fosforului se ia fosforul alb, deşi nu este forma alotropă cea mai stabilă, dar este forma cea mai uşor reproductibilă a elementului. Entalpiile standard de formare se exprimă ca entalpii pe mol de compus (adică, ecuaţia termochimică pentru formare se scrie cu coeficientul stoichiometric al compusului egal cu +1). Entalpia standard de formare a benzenului lichid la 298 K, de exemplu, se referă la reacţia:

$$6C(s, \text{grafit}) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$$

şi este +49,0 kJ mol^{-1}. Entalpiile standard de formare ale elementelor în stările lor de referinţă sunt zero la orice temperatură, întrucât ar fi entalpiile unor reacţii "nule":

$$N_2(g) \rightarrow N_2(g)$$

Câteva entalpii standard de formare sunt trecute în tabelele 2.11 şi 2.12.

Ciclul Born-Haber

Entalpia de formare a unui compus solid poate fi analizată prin mai multe contribuţii. De exemplu, pentru clorura de sodiu solidă, reacţia globală $Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow NaCl(s)$ poate fi privită ca rezultând din cinci etape:

1. Sublimarea Na(s)	$Na(s) \rightarrow Na(g)$
2. Ionizarea Na(g)	$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-(g)$
3. Disocierea $\frac{1}{2}Cl_2(g)$	$\frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$
4. Acceptare de electron la Cl(g)	$Cl(g) + e^-(g) \rightarrow Cl^-(g)$
5. Formarea NaCl din $Na^+(g)$ şi $Cl^-(g)$	$Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl(s)$

Variaţia de entalpie pentru etapa 5 este **entalpia de reţea**, ΔH_L^θ, cu semn schimbat. În general, entalpia de reţea este entalpia standard de reacţie pentru formarea unui gaz de ioni din solidul cristalin:

$$MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g)$$

Toate entalpiile de reţea sunt pozitive (tabelul 2.13).

Succesiunea etapelor este descrisă în Fig. 2.17. Dacă se include şi etapa:

$$NaCl(s) \rightarrow Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$$

care este inversă reacţiei de formare a NaCl din elemente, se obţine un **ciclu termodinamic**, adică un drum închis al procesului, cunoscut ca **ciclul Born-Haber**. Importanţa unui ciclu este că *suma variaţiilor de entalpie de-a lungul ciclului este zero* (întrucât stările iniţială şi finală coincid). Rezultă că, dacă se cunosc toate variaţiile de entalpie, cu excepţia uneia, atunci se poate calcula variaţia de entalpie necunoscută.

Exemplul 2.9. *Folosirea ciclului Born-Haber*

Să se calculeze entalpia de reţea a clorurii de sodiu, folosind ciclul Born-Haber din Fig. 2.17.

Metoda Trebuie să se găsească valoarea lui x din Fig. 2.17, ştiind că suma variaţiilor de entalpie pe ciclu este zero. Se pot folosi datele din tabel şi apoi se determină algebric valoarea lui x.

Rezolvare. Se folosesc următoarele date extrase din tabele:

$\frac{1}{2}\Delta H^\theta(\mathrm{Cl-Cl}) = +121{,}68\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

$\Delta_{sub}H^\theta\ (\mathrm{Na, s}) = +107{,}32\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

$\Delta_{ion}H^\theta\ (\mathrm{Na, g}) = +498{,}3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

$\Delta_e H^\theta\ (\mathrm{Cl, g}) = -351{,}2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

$\Delta_f H^\theta\ (\mathrm{NaCl, s}) = -411{,}15\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ (în ciclu se foloseşte valoarea negativă a acestei mărimi)

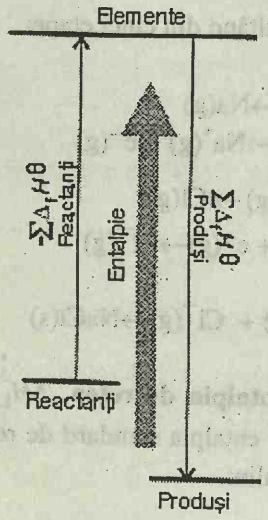
Suma variaţiilor de entalpie din ciclu este:

$(411{,}5 + 121{,}68 + 107{,}32 + 498{,}3 - 351{,}2 - x)\ \mathrm{kJ} = 0$

Această expresie conduce la $x = 787{,}2$. Întrucât entalpia de reţea este pozitivă (ea corespunde inversului etapei finale din ciclu), $\Delta H_L^\theta = +787{,}2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$.

Exerciţiul E2.9. Să se calculeze entalpia de reţea a bromurii de calciu.

[2148 787,2 kJ mol^{-1}]



4

Exprimarea entalpiei de reacţie prin entalpii de formare

Principial, o reacţie poate fi privită ca procesul de descompunere a reactanţilor în elementele componente şi apoi formarea din acestea a produşilor de reacţie. Valoarea ΔH_L^θ pentru reacţia globală este suma acestor entalpii de descompunere şi de formare. Întrucât descompunerea este un proces invers formării, entalpia unei etape de descompunere are semn schimbat faţă de entalpia de formare (schema 4). Prin urmare se poate calcula entalpia oricărei reacţii folosind numai entalpiile de formare. De exemplu entalpia reacţiei:

$$2HN_3(l) + 2NO(g) \rightarrow H_2O_2(l) + 4N_2(g)$$

este suma entalpiilor următoarelor reacţii:

$2HN_3(l) \rightarrow 3N_2(g) + H_2(g)$ $\quad -2\Delta_f H^\theta\ (HN_3, l)$

$2NO(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g)$ $\quad -2\Delta_f H^\theta\ (NO, g)$

$H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O_2(l)$ $\quad \Delta_f H^\theta\ (H_2O_2, l)$

ceea ce conduce la $\Delta_r H^\theta = -956{,}5\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$.

Calculul entalpiei de reacţie din entalpii de formare se poate exprima scriind ecuaţia chimică prin ec. 28 şi identificarea coeficienţilor stoichiometrici, ceea ce conduce la:

$$\Delta_r H^\theta = \sum_J \nu_J \Delta_f H^\theta(J) \qquad (30)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

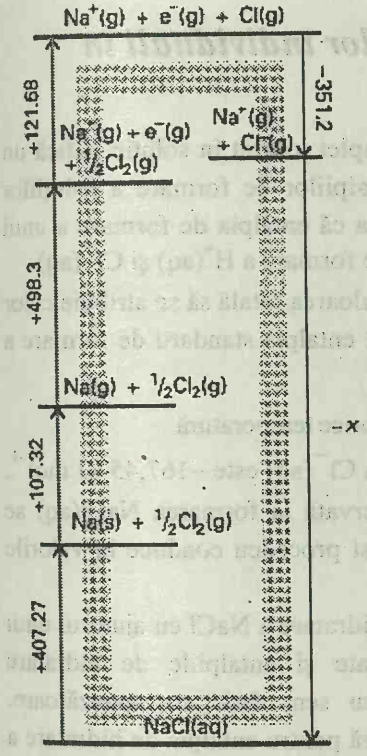


Fig. 2.18. Un ciclu termodinamic similar pentru determinarea entalpiei de hidratare a ionilor Na^+ şi Cl^-. Înălţimea din stânga este egală cu înălţimea din dreapta.

Tabelul 2.14. Entalpii molare standard de hidratare la diluţie infinită, $\Delta_{hid}H^\theta$/(kJ mol^{-1}), la 298 K

	Li^+	Na^+	K^+
F^-	−1026	−911	−828
Cl^-	−884	−783	−685
Br^-	−856	−742	−658

Valorile de la intersecţia coloanelor (M^+) şi liniilor (X^-) corespund procesului: $M^+(g) + X^-(g) \rightarrow M^+(aq) + X^-(aq)$.

Exemplul 2.10. *Calcularea unei entalpii de reacţie standard*

Să se exprime entalpia de reacţie standard pentru:

$$2HN_3(l) + 2NO(g) \rightarrow H_2O_2(l) + 4N_2(g)$$

prin entalpiile standard de formare ale componenţilor.

Metoda. Se exprimă reacţia sub forma ec. 28, se identifică apoi coeficienţii stoichimoetrici şi se foloseşte ec. 30 pentru a exprima $\Delta_r H^\theta$ prin $\Delta_f H^\theta$.

Rezolvare. Se scrie reacţia în forma:

$$0 = -2HN_3(l) - 2NO(g) + H_2O_2(l) + 4N_2(g)$$

şi se identifică următorii coeficienţi stoichiometrici:

$$\nu(HN_3) = -2 \quad \nu(NO) = -2 \quad \nu(H_2O_2) = +1 \quad \nu(N_2) = +4$$

Entalpia standard de reacţie este atunci:

$$\Delta_r H^\theta = -2\Delta_f H^\theta(HN_3) - 2\Delta_f H^\theta(NO) + \Delta_f H^\theta(H_2O_2) + 4\Delta_f H^\theta(N_2)$$

La introducerea valorilor numerice se foloseşte $\Delta_f H^\theta(N_2, g) = 0$.

Exerciţiul E2.10. Să se exprime entalpia de reacţie standard pentru:

$$2C_3H_6(g) + 9O_2 \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

prin entalpii de formare.

$$[\Delta_r H^\theta = 6\Delta_f H^\theta(CO_2) + 6\Delta_f H^\theta(H_2O) - \Delta_f H^\theta(C_3H_6) - 9\Delta_f H^\theta(O_2)]$$

Entalpii de formare ale substanţelor în soluţie

Entalpia de formare a unei substanţe în soluţie poate fi exprimată ca în exemplele:

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl(aq) \quad \Delta_f H^\theta(HCl, aq) = -167\,kJ\,mol^{-1}$$

$$Na(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow NaCl(aq) \quad \Delta_f H^\theta(NaCl, aq) = -407\,kJ\,mol^{-1}$$

Se poate analiza entalpia de formare în soluţie folosind un ciclu similar cu cel analizat pentru formarea unui solid. Singura diferenţă este că în locul etapei 5 de formare a reţelei se foloseşte:

5'. Hidratarea ionilor: $Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) = NaCl(aq)$

În acest caz, variaţia de entalpie standard este **entalpia standard de hidratare** $\Delta_{hid}H^\theta$ a ionilor. Toate celelalte variaţii de entalpie din ciclu fiind cunoscute, se poate determina această mărime, întrucât suma variaţiilor de entalpie pe ciclul din Fig. 2.18 este zero, de unde rezultă că entalpia de hidratare a NaCl este −783,4 kJ mol^{-1}. Câteva astfel de valori sunt trecute în tabelul 2.14. Aceste valori se referă la formarea unei soluţii de concentraţie zero (diluţie infinită) şi nu ţin seama de interacţiunile dintre ioni, care devin importante în soluţii mai concentrate[4].

[4] Vom explica ce se înţelege prin starea standard a unei soluţii în §7.7.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 2.15. Entalpii limită de formare a ionilor în soluţii apoase, $\Delta_f H^\theta$ /(kJmol^{-1}), la 298 K.

Cationi	
H^+	0
Na^+	−240,1
Cu^{2+}	+64,8
Al^{3+}	−531
Anioni	
OH^-	−230,0
Cl^-	−167,2
SO_4^{2-}	−909,3
PO_4^{3-}	−1277,3

Tabelul 2.16. Entalpii de hidratare standard ale ionilor $\Delta_{hid}H^\theta$ / (kJ mol^{-1}), la 298 K.

Li^+	−520	F^-	−506
Na^+	−405	Cl^-	−364
K^+	−321	Br^-	−337

Entalpii de formare ale ionilor individuali în soluţie

Entalpia de formare a unui compus complet ionizat în soluţie (adică un electrolit tare) poate fi privită ca suma entalpiilor de formare a soluţiilor ionilor constituenţi. Astfel, se poate considera că entalpia de formare a unui electrolit tare HCl(aq) este suma entalpiilor de formare a $H^+(aq)$ şi $Cl^-(aq)$.

Problema care apare este ce fracţie din valoarea totală să se atribuie celor două tipuri de ioni. Prin convenţie s-a stabilit entalpia standard de formare a $H^+(aq)$ egală cu zero:

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H^+(g) \quad \Delta_f H^\theta(H^+, aq) = 0 \text{ la orice temperatură}$$

Rezultă că entalpia standard de formare a $Cl^-(aq)$ este −167,45 kJ mol^{-1}. Combinând această valoare cu entalpia observată la formarea NaCl(aq) se obţine valoarea pentru $Na^+(aq)$ ş.a.m.d. Acest procedeu conduce la valorile din tabelul 2.15.

După cum s-a putut analiza entalpia de hidratare a NaCl cu ajutorul unui ciclu termodinamic, tot aşa pot fi analizate şi entalpiile de hidratare individuale ale ionilor, prin contribuţiile cu sens fizic corespunzătoare. Totuşi, nu se poate adopta o convenţie arbitrară pentru entalpia de hidratare a protonului, întrucât aceasta ar veni în contradicţie cu alegerea deja făcută privind entalpia sa de formare: s-a ales valoarea zero pentru procesul $\frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H^+(aq)$ şi nu se mai poate alege zero şi pentru procesul $H^+(g) \rightarrow H^+(aq)$. Prin urmare trebuie evaluată valoarea reală a variaţiei de entalpie, prin calcularea energiei de interacţiune a unui proton cu moleculele de apă înconjurătoare. Există date concordante (din spectrometrie de masă şi energia de fixare a protonului pe clustere mici de molecule de apă) conform cărora:

$$H^+(g) \rightarrow H^+(aq) \qquad \Delta_{hid}H^\theta \approx -1090 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cu această valoare acceptată se poate obţine valoarea pentru $Cl^-(g) \rightarrow Cl^-(aq)$ din date asupra HCl şi apoi valoarea pentru Cl^-, combinată cu valoarea $\Delta_{hid}H^\theta$ pentru NaCl obţinută mai sus, pentru a ajunge la o valoare de −400 kJ mol^{-1} pentru $Na^+(g) \rightarrow Na^+(aq)$. Entalpiile de hidratare ale ionilor individuali din tabelul 2.16 au fost obţinute în acest fel. Datele arată că ionii mici, mai puternic încărcaţi au entalpiile de hidratare (exoterme) cele mai negative: astfel de ioni atrag puternic solventul.

2.7. Dependenţa de temperatură a entalpiei de reacţie

Pentru multe reacţii importante s-au măsurat entalpiile standard la diferite temperaturi şi pentru calcule riguroase trebuie folosite date exacte. Cu toate acestea, în absenţa unor astfel de informaţii, pot fi evaluate entalpiile de reacţie standard la diferite temperaturi din capacităţi calorice şi entalpia de reacţie la o altă temperatură.

BCU IAŞI / CENTRUL CULTURAL

Din ec. 22 rezultă că, la încălzirea unei substanţe de la temperatura T_1 la T_2, entalpia sa variază de la $H(T_1)$ la:

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T$$

(S-a presupus că nu are loc nici o transformare de fază în intervalul de temperatură analizat). Întrucât această ecuaţie se aplică fiecărei substanţe participante la reacţie, entalpia de reacţie standard variază de la $\Delta_r H^\theta(T_1)$ la:

$$\Delta_r H^\theta(T_2) = \Delta_r H^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \, \mathrm{d}T \qquad (31)$$

unde:

$$\Delta_r C_p = \sum_J \nu_J C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{J}) \qquad (32)$$

Mărimea $\Delta_r C_p$ reprezintă diferenţa dintre capacităţile calorice molare ale produşilor şi reactanţilor înmulţite cu coeficienţii stoichiometrici corespunzători. Ecuaţia 31 este cunoscută ca **legea lui Kirchhoff**. De obicei este o bună aproximaţie să se presupună că $\Delta_r C_p$ este independent de temperatură, cel puţin pe domenii limitate, cum se ilustrează în exemplul următor. Cu toate acestea, în unele cazuri se ţine seama de dependenţa de temperatură a capacităţilor calorice, folosind ec. 24.

Exemplul 2.11. *Folosirea legii lui Kirchhoff*

Entalpia standard de formare a H_2O gaz la 25°C este $-241{,}82$ kJ mol^{-1}. Să se estimeze valoarea sa la 100°C, fiind date următoarele valori ale capacităţilor calorice molare la presiune constantă: $H_2O(g)$ 33,58 J K^{-1}mol^{-1}; $H_2(g)$ 28,84 J K^{-1}mol^{-1}; $O_2(g)$ 29,37 J K^{-1}mol^{-1}. Se consideră capacităţile calorice independente de temperatură.

Metoda. Dacă $\Delta_r C_p$ este independent de temperatură în intervalul de la T_1 la T_2, atunci integrala din ec. 31 se evaluează la $\Delta_r C_p \times (T_2 - T_1)$. Prin urmare,

$$\Delta_r H^\theta(T_2) = \Delta_r H^\theta(T_1) + \Delta_r C_p \times (T_2 - T_1)$$

Se scrie ecuaţia chimică, se identifică apoi coeficienţii stoichiometrici şi se calculează $\Delta_r C_p$.

Rezolvare. Reacţia este:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g),$$

sau echivalent: $0 = H_2O(g) - H_2(g) - \tfrac{1}{2}O_2(g)$

Deci:

$$\Delta_r C_p = C_{p,\mathrm{m}}(H_2O, g) - C_{p,\mathrm{m}}(H_2, g) - \tfrac{1}{2}C_{p,\mathrm{m}}(O_2, g) = -9{,}94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Rezultă atunci că:

$$\Delta_r H^\theta(373 \text{ K}) = -241{,}82 \text{ kJ mol}^{-1} + (75 \text{ K}) \times (-9{,}945 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) =$$
$$= -242{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exerciţiul E2.11. Să se calculeze entalpia standard de formare a $NH_3(g)$ la 400 K, folosind datele din tabelul 2.12 [$-48{,}4$ kJ mol^{-1}]

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Introducerea conceptelor de **sistem** şi **mediul său înconjurător**, şi de **lucru**, **căldură** şi **energie internă** (§2.1).
2. Clasificarea proceselor în **exoterme** şi **endoterme** (§2.1).
3. Enunţarea **principiului întâi al termodinamicii** într-o formă simplă, dar practică (§2.2) şi o a doua formulare a principiului, care arată modul în care conceptele de căldură şi energie se interpretează şi se măsoară prin lucru (§2.2).
4. Introducerea energiei interne ca o **funcţie de stare** (§2.2)
5. Deducerea expresiei pentru **lucrul de dilatare** (ec. 7) şi aplicarea sa la dilatarea împotriva presiunii externe, constante (ec. 9) şi la **dilatarea reversibilă** (ec. 12).
6. Introducere la principiile **calorimetriei** (§2.4)
7. Definiţia şi semnificaţia **capacităţii calorice la volum constant** (ec. 16)
8. Introducerea funcţiei de stare **entalpie** (ec. 18) şi relaţia sa cu energia transferată sub formă de căldură la presiune constantă (ec.19).
9. Definiţia şi semnificaţia **capacităţii calorice la presiune constantă** (ec. 21) şi legătura ei cu capacitatea calorică la volum constant (ec. 25).
10. Definirea **stării standard** a unei substanţe şi a **variaţiei de entalpie standard** pentru o transformare fizică şi o reacţie chimică (§2.5).
11. Diferite tipuri de variaţie de entalpie: **entalpia la transformare de fază, de dizolvare, de ionizare şi de disociere** (§2.5).
12. Enunţarea **legii lui Hess** ca un caz particular al proprietăţii entalpiei de funcţie de stare şi prelucrarea **ecuaţiilor termochimice** (§2.5)
13. Conceptul de **ciclu termodinamic** şi cazul particular al unui **ciclu Born-Haber** pentru tratarea entalpiei de reţea (§2.6).
14. Exprimarea entalpiilor standard de reacţie prin **entalpiile standard de formare** (ec. 28 şi 29).
15. Variaţia entalpiei de reacţie cu temperatura şi **legea lui Kirchhoff** (ec. 31).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3 PRINCIPIUL ÎNTÂI APLICAŢII

Funcţii de stare şi diferenţiale exacte

3.1. Funcţii de stare
3.2. Dependenţa de temperatură a entalpiei
3.3. Relaţia dintre C_V şi C_p

Lucrul de dilatare adiabatică

3.4. Cazuri speciale
3.5. Adiabate ale gazului perfect

Verificarea cunoştinţelor

În acest capitol se va ilustra modul în care se foloseşte termodinamica pentru a stabili relaţii între diferite proprietăţi ale unui sistem. Procedeul utilizat se bazează pe faptul experimental că energia internă şi entalpia sunt funcţii de stare şi se vor deduce o serie de relaţii între diferite mărimi, valorificând cunoştinţele matematice ale acestui fapt. Se va arăta că influenţa variaţiilor de temperatură asupra energiei interne şi a entalpiei în diferite condiţii depinde şi de alte proprietăţi, cum sunt compresibilitatea şi dilatarea termică a sistemului. Un aspect deosebit de util în termodinamică este că se poate obţine o proprietate indirect, prin măsurarea altor proprietăţi şi apoi combinarea valorilor lor. Relaţiile ce vor fi deduse permit şi tratarea lichefierii gazelor, precum şi stabilirea unei corelaţii cantitative între capacităţile calorice ale unei substanţe la presiune constantă şi la volum constant. Alte rezultate care pot fi deduse se referă la caracteristicile dilatării reversibile adiabatice a unui gaz perfect. Deşi aceste caracteristici au puţine aplicaţii directe în chimie, ele sunt esenţiale pentru stabilirea proprietăţilor entropiei unui sistem, necesare în capitolul 4.

Proprietăţile independente de modul în care este obţinută o probă se numesc **funcţii de stare**. Astfel de proprietăţi pot fi privite ca funcţii de anumite variabile, cum sunt presiunea şi temperatura, care definesc starea curentă a sistemului. Energia internă, entalpia şi capacitatea calorică sunt exemple de funcţii de stare, întrucât ele depind de starea sistemului la un moment dat şi sunt independente de istoria sa anterioară. Proprietăţile legate de prepararea stării se numesc **funcţii de drum**. Exemple de funcţii de drum sunt lucrul efectuat pentru prepararea unei stări şi energia transferată sub formă de căldură. Nu se poate spune că un sistem într-o anumită stare *posedă* lucru sau căldură. În fiecare caz, energia transferată sub formă de lucru sau căldură este legată de drumul urmat şi nu de starea sistemului la un moment dat.

FUNCŢII DE STARE ŞI DIFERENŢIALE EXACTE

Faptul că o proprietate, ca energia internă sau entalpia, este o funcţie de stare este de o importanţă considerabilă. Astfel, se pot folosi proprietăţile

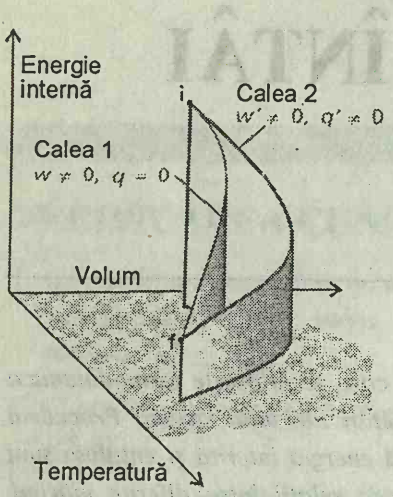


Fig. 3.1. Când volumul şi temperatura unui sistem variază (cum se indică pe căile din planul *T*, *V*) energia internă variază (axa verticală). Se indică un drum adiabatic şi altul neadiabatic (drumul 1 şi respectiv 2): ele corespund la valori diferite ale lui q şi w, dar la aceeaşi valoare a lui ΔU.

matematice ale funcţiilor de stare pentru a trage concluzii cuprinzătoare asupra relaţiilor dintre proprietăţile fizice precum şi stabilirea unor conexiuni cu totul neaşteptate. Practic, este posibil să se combine măsurători ale diferitelor proprietăţi pentru a obţine valoarea unei proprietăţi analizate.

Se vor prezenta mai întâi consecinţele matematice care decurg din proprietatea de a fi o funcţie de stare. Pe baza principiului întâi al termodinamicii se va înţelege importanţa deosebirii dintre funcţiile de stare şi funcţiile de proces sau de drum.

3.1. Funcţii de stare

Considerăm un sistem care suferă transformările descrise în Fig. 3.1. Starea iniţială a sistemului este i şi în această stare energia internă este U_i. Se efectuează un lucru asupra sistemului pentru a-l comprima adiabatic la o stare finală f. În această stare sistemul are o energie internă U_f, iar lucrul efectuat asupra sistemului pe calea 1 de la i la f este w. Remarcăm limbajul folosit: U este o proprietate de stare; w este o proprietate de drum (proces). Considerăm acum un alt proces, calea 2, în care stările iniţiale şi finale sunt aceleaşi, dar comprimarea nu este adiabatică. Energiile interne ale celor două stări, iniţială şi finală, sunt aceleaşi ca mai înainte (întrucât U este o funcţie de stare). Cu toate acestea, pe calea a doua intră în sistem o energie q' sub formă de căldură, iar lucrul w' nu mai este acelaşi cu w. Lucrul şi căldura sunt funcţii de proces.

Diferenţiale exacte şi inexacte

Dacă un sistem parcurge un proces (de exemplu, încălzirea sa), U variază de la U_i la U_f, iar variaţia totală este suma tuturor variaţiilor infinitezimale de-a lungul drumului:

$$\Delta U = \int_i^f \mathrm{d}U = U_f - U_i$$

Valoarea lui ΔU depinde de starea iniţială şi finală a sistemului, dar este independentă de drumul urmat între acestea. Această independenţă de drum se exprimă prin aceea că $\mathrm{d}U$ este o diferenţială **exactă**. În general, o **diferenţială exactă** este o mărime infinitezimală, care prin integrare conduce la un rezultat independent de drumul dintre starea iniţială şi finală a amestecului.

La încălzirea unui sistem, energia totală transferată sub formă de căldură este suma tuturor contribuţiilor individuale în fiecare punct al drumului:

$$q = \int_{i\mathcal{P}}^f \mathrm{d}q$$

Observăm diferenţa dintre această ecuaţie şi precedenta. Mai întâi, nu se scrie Δq, întrucât q nu este o funcţie de stare şi transferul de energie sub formă de căldură nu poate fi exprimat prin $q_f - q_i$. În al doilea rând, este

necesar să se specifice drumul de integrare ($\mathcal{P}$), întrucât q depinde de drumul ales în proces (de exemplu, un drum adiabatic are $q = 0$, în timp ce altul neadiabatic între aceleaşi două stări ar avea $q \neq 0$). Această dependenţă de drum se exprimă prin aceea că dq este o diferenţială inexactă. În general, o **diferenţială inexactă** este o mărime infinitezimală care, la integrare, conduce la un rezultat care depinde de drumul dintre starea iniţială şi cea finală. Adesea dq se notează cu đq pentru a sublinia că este inexactă.

Lucrul efectuat asupra unui sistem pentru a-l trece dintr-o stare în alta depinde de drumul urmat între cele două stări specificate, de exemplu, el este diferit dacă trecerea are loc adiabatic sau diatermic. Rezultă că şi dw este o diferenţială inexactă, care adesea se notează cu đw.

Exemplul 3.1 *Calcularea lucrului, căldurii şi energiei interne*

Considerăm un gaz perfect într-un cilindru cu piston. Fie starea iniţială T, V_i şi starea finală T, V_f. Transformarea de stare se poate realiza pe mai multe căi, dintre care două sunt cele mai simple: calea 1, pe care are loc dilatarea ireversibilă liberă, împotriva presiunii externe zero şi calea 2, pe care are loc o dilatare reversibilă izotermă. Să se calculeze w, q şi ΔU pentru fiecare proces. Este necesar să se ştie că energia internă a unui gaz perfect este independentă de volumul său (rezultat ce va fi verificat mai departe).

Metoda. Ca punct de plecare în calcule termodinamice, se recomandă să se apeleze la principiile sale, pentru a găsi o cale de exprimare a mărimii căutate prin alte mărimi mai uşor de calculat. Din datele prezentate, ΔU=0 pentru procesul analizat, iar din capitolul 2 ştim că, pentru orice transformare, $\Delta U = q + w$. Rămâne problema de a combina cele două expresii. În §2.3 au fost deduse o serie de expresii pentru lucrul efectuat în diverse procese, iar aici trebuie doar să alegem forma potrivită.

Rezolvare. Întrucât ΔU=0 pe ambele căi şi $\Delta U = q + w$ în fiecare caz, $q = -w$. Lucrul de dilatare ireversibilă este zero (întrucât $p_{ex} = 0$, §2.3), şi deci pe calea 1 $w = 0$ şi $q = 0$. Pentru calea 2, lucrul este dat de ecuaţia 2.12, deci $w = -nRT \times \ln(V_f/V_i)$ şi $q = nRT \times \ln(V_f/V_i)$.

Exerciţiul E3.1. Să se calculeze valorile lui q, w şi ΔU pentru o dilatare izotermă ireversibilă a unui gaz perfect împotriva unei presuiuni externe constante, diferite de zero. $[q = +p_{ex}\Delta V,\ w = -p_{ex}\Delta V,\ \Delta U = 0]$

Variaţii de energie internă

Se vor dezvolta acum consecinţele faptului că dU este o diferenţială exactă, ştiind că pentru un sistem închis de compoziţie constantă (singurul tip de sistem considerat în acest capitol), U este funcţie de volum şi temperatură[1]. Când V variază la V + dV la temperatură constantă, U variază

[1] U poate fi privit ca o funcţie de V, T şi p; dar întrucât există o ecuaţie de stare, este posibil să se exprime p în funcţie de V şi T, deci p nu este o variabilă independentă. S-ar putea alege perechea p ,T sau p, V ca variabile independente, dar V, T corespund mai bine scopului nostru.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

la

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

Coeficientul $(\partial U/\partial V)_T$, sau panta graficului U în funcţie de V la temperatură constantă, este derivata parţială a lui U în raport cu V. Dacă în schimb T variază la $T + \mathrm{d}T$ la volum constant, atunci energia internă variază la

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

Presupunem acum că atât V cât şi T variază infinitezimal. Neglijând infinitezimalele de ordinul doi (proporţionale cu $\mathrm{d}V\mathrm{d}T$), noua energie este:

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

Energia internă U' diferă de U printr-o cantitate infinitezimală $\mathrm{d}U$. Prin urmare, din ultima ecuaţie se obţine următorul rezultat deosebit de important:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T \qquad (1)$$

Interpretarea acestui rezultat este că, într-un sistem închis de compoziţie constantă, *orice variaţie infinitezimală a energiei interne este proporţională cu variaţiile infinitezimale de volum şi de temperatură*, coeficienţii de proporţionalitate fiind derivate parţiale.

În fiecare caz, o derivată parţială este panta unui grafic al proprietăţii analizate în funcţie de *una* din variabilele de care depinde (vezi Fig. 2.11), toate celelalte variabile fiind menţinute constante. În multe cazuri, pantele au o semnificaţie fizică directă, iar termodinamica devine confuză şi dificilă numai când se pierde această semnificaţie. În cazul de faţă, am întâlnit deja $(\partial U/\partial T)_V$ în §2.4, unde s-a arătat că aceasta este capacitatea calorică la volum constant:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (2)$$

Deci:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + C_V \mathrm{d}T$$

Celălalt coeficient, $(\partial U/\partial V)_T$, joacă un rol important în termodinamică, întrucât măsoară variaţia energiei interne a unei substanţe când volumul pe care îl ocupă variază la temperatură constantă. Se va nota cu π_T (întrucât are aceleaşi dimensiuni cu presiunea):

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad (3)$$

Atunci:

$$\mathrm{d}U = \pi_T \mathrm{d}V + C_V \mathrm{d}T \qquad (4)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

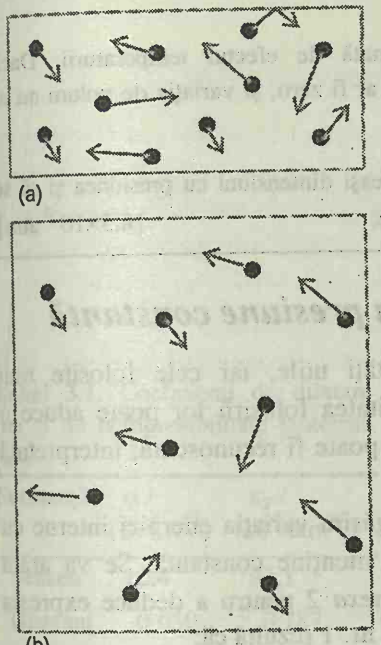


Fig. 3.2. (a) Un gaz perfect la o anumită temperatură constă dintr-un ansamblu de molecule care au o anumită energie cinetică, dar energia potenţială zero. (b) Când volumul disponibil moleculelor creşte izoterm, energia cinetică rămâne aceeaşi (simbolizat prin săgeţi de aceeaşi lungime ca în a), iar energia potenţială rămâne tot zero. Prin urmare, nu există nici o variaţie a energiei interne a gazului.

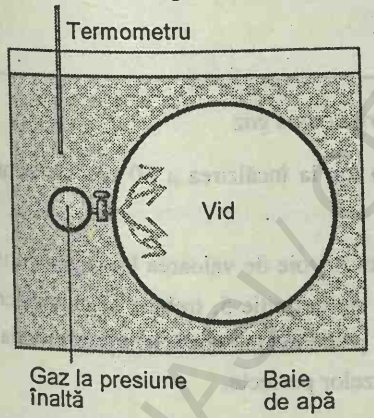


Fig. 3.3. O diagramă schematică a aparatului folosit de Joule pentru a măsura variaţia de energie internă când un gaz se dilată izoterm. Căldura absorbită de gaz este proporţională cu variaţia de temperatură a băii.

Dacă energia internă creşte ($dU > 0$) când volumul probei se dilată izoterm ($dV > 0$), ca în cazul în care există forţe atractive între particule, graficul energiei interne în funcţie de volum are panta pozitivă şi $\pi_T > 0$. Când nu există nici o interacţiune între molecule, energia internă este independentă de distanţa dintre ele şi deci este independentă de volumul ocupat de probă (Fig. 3.2); deci pentru un gaz perfect, $\pi_T = 0$. Afirmaţia $\pi_T = 0$ (adică independenţa energiei interne de volumul ocupat de probă) poate fi luată ca definiţia unui gaz perfect, care implică şi ecuaţia de stare $pV = nRT$.

Experienţa lui Joule

James Joule a considerat că s-ar putea măsura π_T prin observarea variaţiei de temperatură a unui gaz, lăsat să se dilate în vid. El a folosit două vase de metal imersate într-o baie de apă (Fig. 3.3). Un vas a fost umplut cu aer la cca. 22 atm, iar celălalt a fost vidat. El a încercat apoi să măsoare variaţia de temperatură a apei din baie, după ce a deschis un robinet şi aerul s-a dilatat în vid. Nu s-a observat nici o variaţie de temperatură.

Implicaţiile termodinamice ale experimentului sunt următoarele. La dilatarea în vid nu s-a efectuat nici un lucru, deci $w = 0$. Nici o cantitate de căldură nu a intrat şi nici nu a părăsit sistemul (gazul) întrucât temperatura băii nu a variat, deci $q = 0$. În consecinţă, în limitele de precizie ale experimentului, $\Delta U = 0$. Rezultă că U practic nu variază când un gaz se dilată izoterm.

Experienţa lui Joule nu a fost prea riguroasă. Astfel, capacitatea calorică a aparatului a fost atât de mare, încât variaţia de temperatură a gazelor era, de fapt, prea mică pentru a fi măsurabilă. Experimentul său a fost similar cu cel al lui Boyle: el a dedus o proprietate limită a unui gaz, o proprietate a unui gaz perfect, fără a detecta abaterile mici, caracteristice gazelor reale.

Exemplul 3.2. *Evaluarea unei variaţii de energie internă*

Din ecuaţia van der Waals pentru amoniac se poate evalua că pentru o probă de NH_3, $\pi_T = 840$ Pa la 300 K şi se cunoaşte experimental că $C_{V,m} = 27{,}32\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. Care este variaţia de energie internă pentru 1,00 mol NH_3, când s-a încălzit cu 2,0 K şi s-a comprimat cu 100 cm^3 ?

Metoda. Variaţiile infinitezimale de volum şi temperatură conduc la variaţie infinitezimală de energie internă, dată de ec. (4). Întrucât variaţiile din această problemă sunt relativ mici, se poate folosi o formă aproximativă a acestei expresii şi se scrie:

$$\Delta U \approx \pi_T \Delta V + C_V \Delta T$$

Pentru calcule numerice se poate folosi că $1\ \text{Pa} = 1\ \text{J m}^{-3}$.

Rezolvare. Din expresia aproximativă şi luând $\pi_T = 840\ \text{J m}^{-3}$

$$\Delta U \approx (840\ \text{J m}^{-3}) \times (-100\times10^{-6}\ \text{m}^3) + (1{,}00\ \text{mol} \times 27{,}32\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (2{,}0\ \text{K})$$
$$\approx -0{,}084\ \text{J} + 55\ \text{J} = 55\ \text{J}$$

Comentariu. Notăm că variaţia este dominată de efectul temperaturii. Dacă amoniacul s–ar comporta ca un gaz perfect, π_T ar fi zero, şi variaţia de volum nu ar avea nici un efect asupra lui U.

Exerciţiul E3.2. Să se confirme că π_T are aceleaşi dimensiuni cu presiunea şi să se exprime valoarea sa pentru amoniac în atmosfere. [$8{,}3\times10^{-3}$ atm]

Variaţia energiei interne la presiune constantă

Derivatele parţiale au multe proprietăţi utile, iar cele folosite mai frecvent sunt prezentate în *Anexa 2*. Abilitatea folosirii lor poate aduce o mărime mai puţin uzuală într-o formă care poate fi recunoscută, interpretată sau măsurată.

De exemplu, presupunem că vrem să găsim variaţia energiei interne cu temperatura, când presiunea sistemului se menţine constantă. Se va arăta acum că se pot folosi relaţiile 1 - 4 din *Anexa 2* pentru a deduce expresia pentru $(\partial U/\partial T)_p$ din ec. 4. Din ec. 4 si relaţia nr. 1 rezultă că:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$$

De obicei în termodinamică se verifică rezultatul unui calcul de acest fel prin analiza mărimilor fizice pe care le conţine. Coeficientul diferenţial din membrul drept al expresiei este panta graficului volumului în funcţie de temperatură (la presiune constantă). Această proprietate de obicei este tabelată sub formă de **coeficient de dilatare** α al unei substanţe, definit astfel:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (5)$$

Exemplul 3.3. *Folosirea coeficientului de dilatare al unui gaz*

Să se calculeze variaţia de volum care are loc la încălzirea a 50 cm^3 de neon, tratat ca un gaz perfect, de la 5,0 K la 298 K.

Metoda. Pentru a calcula variaţia de volum avem nevoie de valoarea lui α pentru un gaz perfect. Pentru a calcula valoarea sa din ec. de definiţie 5, trebuie să cunoaştem cum variază V cu temperatura, întrucât astfel se poate evalua coeficientul diferenţial. Această variaţie este dată de ecuaţia de stare a gazelor perfecte.

Rezolvare. Din ec. 5 şi $pV = nRT$ se poate scrie:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{p}\right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

Creşterea de volum, când temperatura creşte cu o variaţie mică ΔT este deci:

$$\Delta V \approx \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \times \Delta T = \alpha V \Delta T = V \times \frac{\Delta T}{T}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Substituind datele se obţine:

$$\Delta V \approx 50\,\text{cm}^3 \times \frac{5{,}0\,\text{K}}{298\,\text{K}} = 0{,}84\,\text{cm}^3$$

Exerciţiul E3.3. Pentru cupru, $\alpha = 5{,}01\times10^{-5}\ \text{K}^{-1}$; să se calculeze variaţia de volum la încălzirea unei bucăţi de cupru de volum 50 cm^3 cu 5,0 K [12 mm^3]

Introducând definiţia generală a lui α în ecuaţia lui $(\partial U/\partial T)_p$ se obţine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \alpha\pi_T V + C_V \qquad (6)$$

Această ecuaţie este general valabilă (atâta timp cât sistemul este închis, iar compoziţia sa este constantă). Ea exprimă dependenţa energiei interne de temperatură la presiune constantă, în funcţie de C_V, care poate fi măsurat printr-o experienţă, în funcţie de α, care poate fi măsurat într-o altă experienţă (Tabelul 3.1), şi în funcţie de mărimea $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$. Pentru un gaz perfect, $\pi_T = 0$, deci

$$\text{pentru un gaz perfect: } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V \qquad (7)^{\circ}$$

Adică, pentru un gaz perfect, capacitatea calorică la volum constant este egală cu panta graficului energiei interne în funcţie de temperatură la presiune constantă, la fel ca panta la volum constant (conform definiţiei). Notăm că ec. 2 este o *definiţie* a capcităţii calorice pentru toate substanţele, în timp ce ec. 7 se poate scrie numai pentru gazele perfecte.

Tabel 3.1. Coeficienţi de dilatare (α) şi de compresibilitate izotermă (κ_T)

Substanţă	α / ($10^{-4}\ \text{K}^{-1}$)	κ_T / ($10^{-6}\ \text{atm}^{-1}$)
Benzen	12,4	92,1
Diamant	0,030	0,187
Plumb	0,861	2,21
Apă	2,1	49,6

3.2. Dependenţa de temperatură a entalpiei

Operaţii similare pot fi aplicate şi entalpiei H, unde:

$H = U + pV$

Toate mărimile U, p şi V sunt funcţii de stare; prin urmare şi H este o funcţie de stare, iar dH este deci o diferenţială exactă. Se poate considera H ca o funcţie de p şi T; atunci folosind acelaşi raţionament ca în cazul lui U (dar cu p în locul lui V) se găseşte că, pentru un sistem închis de compoziţie constantă,

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

Al doilea coeficient reprezintă chiar definiţia capacităţii calorice la presiune constantă,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Prin urmare

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + C_p \mathrm{d}T \qquad (8)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Variaţia de entalpie la volum constant

Până acum ştim cum variază U cu temperatura la presiune constantă şi la volum constant (ultima fiind capacitatea calorică la volum constant). Ştim de asemenea cum variază H cu temperatura la presiune constantă (aceasta este capacitatea calorică la presiune constantă). Singura variaţie de temperatură care lipseşte este aceea a lui H la volum constant, $(\partial H/\partial T)_V$. Se poate obţine această mărime din ultima ecuaţie, repetând demonstraţia făcută pentru U. Într-adevăr, adesea este util să se ţină seama când se operează cu U şi H, că V şi p au respectiv roluri similare în cele două funcţii. Se va arăta în *Justificarea* care urmează că panta graficului entalpiei în funcţie de temperatură la volum constant este dată de:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{\alpha\mu}{\kappa_T}\right) C_p \tag{9}$$

unde, coeficientul de **compresibilitate izotermă** κ_T se defineşte prin:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{10}$$

iar **coeficientul Joule - Thomson** μ se defineşte prin:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{11}$$

Ecuaţia 9 se aplică la orice substanţă. Întrucât toate mărimile care apar în această ecuaţie pot fi măsurate experimental, se ştie acum modul în care H variază cu T, când volumul probei se menţine constant.

JUSTIFICARE

Mai întâi, împărţim ec. 8 prin dT şi se menţine volumul constant:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p$$

Al treilea coeficient diferenţial poate fi corelat cu coeficientul $(\partial V/\partial T)_p$. Relaţia nr. 3 (din *Anexa 2*) permite corelarea p, V şi T prin derivate parţiale şi se poate explicita:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

Din păcate, apare $(\partial T/\partial V)_p$ în loc de $(\partial V/\partial T)_p$, dar relaţia nr. 2 inversează derivatele parţiale şi conduce la:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

În mod analog, folosind relaţia nr. 3 se găseşte:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p}$$

Folosirea de două ori a inversării, prin relaţia nr. 2, conduce la

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

şi acum putem recunoaşte în expresie atât capacitatea calorică la presiune constantă C_p, cât şi coeficientul Joule - Thomson μ. Deci:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu C_p$$

Rezultă de aici că prima ecuaţie din această *Justificare* poate fi scrisă astfel:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{\alpha\mu}{\kappa_T}\right) C_p$$

care este chiar ec. 9.

Compresibilitatea izotermă

Vom face mai întâi câteva aprecieri asupra coeficientului de compresibilitate izotermă, κ_T. Semnul minus din ecuaţia de definiţie asigură κ_T să fie pozitiv, întrucât o creştere de presiune implicând un dp pozitiv, conduce la o reducere de volum, deci un dV negativ. Coeficientul de compresibilitate izotermă este proporţional cu panta graficului volumului reprezentat în funcţie de presiune la temperatură constantă (adică, este proporţional cu panta unei izoterme). Câteva valori ale lui κ_T sunt trecute în tabelul 3.1. Valoarea sa pentru un gaz perfect se obţine înlocuind ecuaţia de stare a gazelor perfecte în ec. 10, ceea ce conduce la:

$$\kappa_T = \frac{1}{p} \qquad (12)$$

Această expresie arată că, cu cât presiunea gazului este mai mare, cu atât compresibilitatea sa este mai mică.

Exemplul 3.4. *Folosirea coeficientului de compresibilitate izotermă*

Coeficientul de compresibilitate izotermă al apei la 20°C şi 1 atm este $4{,}94\times10^{-6}$ atm^{-1}. Ce variaţie de volum are loc dacă o probă cu volumul de 50 cm^3 este supusă la

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

o presiune suplimentară de 1000 atm ?

Metoda. Din definiţia compresibilităţii se ştie că, pentru o variaţie infinitezimală de presiune, volumul variază cu $dV = (\partial V/\partial p)_T\, dp = -\kappa_T V dp$. Prin urmare, pentru o variaţie finită de presiune, expresia trebuie integrată. Când avem de-a face cu o integrare, în primă aproximaţie (pentru alte substanţe decât gaze) se poate presupune că integrantul este constant pe tot domeniul de integrare.

Rezolvare. Trebuie să rezolvăm integrala:

$$\Delta V = -\int \kappa_T V dp$$

Dacă se presupun κ_T şi V constante pe tot domeniul de presiune, atunci:

$$\Delta V = -\kappa_T V \Delta p$$

Substituind datele în ultima expresie, se obţine:

$$\Delta V = -(4{,}94\times10^{-6}\ \text{atm}^{-1}) \times (50\ \text{cm}^3) \times (1000\ \text{atm}) = -0{,}25\ \text{cm}^3$$

Comentariu. Întrucât compresia conduce la o scădere de volum de numai 0,5%, presupunerea că V şi κ_T sunt constante este probabil acceptabilă ca o primă aproximaţie. Constatăm că sunt necesare presiuni foarte mari pentru a produce variaţii semnificative de volum.

Exerciţiul E3.4. O probă de cupru cu volum de 50 cm^3 este supusă unei presiuni de 100 atm şi o creştere de temperatură de 5,0 K. Să se calculeze variaţia totală de volum. [8,8 mm^3]

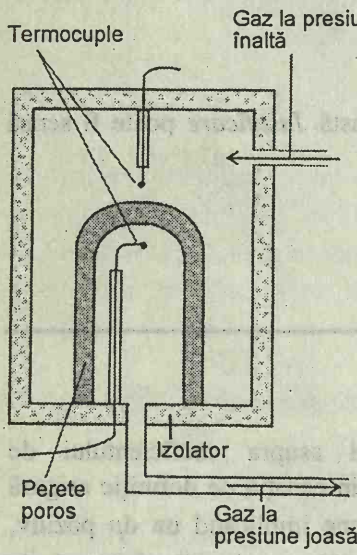


Fig. 3.4. Schema aparatului folosit pentru măsurarea efectului Joule-Thomson. Gazul se dilată printr-un perete poros, care acţionează ca un orificiu şi întregul dispozitiv este izolat termic. După cum se arată în text, acest dispozitiv corespunde unei dilatări izentalpice (dilatare la entalpie constantă). Depinde de condiţii dacă dilatarea conduce la o încălzire sau o răcire.

Efectul Joule - Thomson

Analiza coeficientului Joule - Thomson este esenţială pentru problemele tehnologice legate de lichefierea gazelor, de aceea este deosebit de utilă înţelegerea semnificaţiei sale fizice şi a posibilităţilor sale de măsurare.

Restricţia impusă de a menţine entalpia constantă într-o transformare de stare a fost experimentată pentru prima dată de James Joule şi William Thomson (mai târziu devenit lord Kelvin). Ei au lăsat un gaz să se dilate printr-un orificiu de la o presiune constantă la alta şi au înregistrat diferenţa de temperatură în timpul dilatării (Fig. 3.4). Întregul dispozitiv a fost izolat, astfel încât procesul a fost adiabatic. Ei au observat o temperatură mai mică în partea cu presiune joasă, diferenţa fiind proporţională cu diferenţa de presiune pe care au menţinut-o. Această răcire prin dilatare adiabatică se numeşte acum **efect Joule - Thomson**.

Analiza termodinamică a experimentului consideră ca sistem o probă de gaz de cantitate fixată. Întrucât toate transformările gazului au loc adiabatic, $q = 0$. Pentru a calcula lucrul efectuat când gazul trece prin orificiu, considerăm trecerea unei anumite cantităţi de gaz din partea cu presiune mare, unde presiunea este p_0 la temperatura T_0, iar gazul ocupă un volum V_0. Gazul se scurge în partea cu presiune scăzută, unde aceeaşi cantitate de gaz are o presiune p_f, o temperatură T_f şi ocupă un volum V_f.

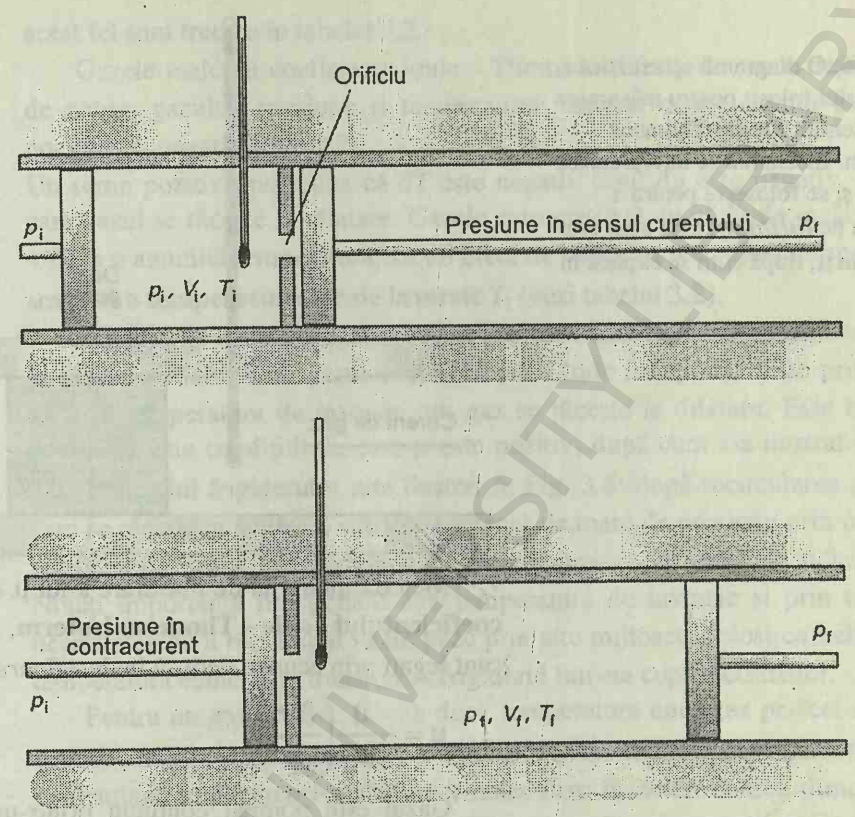


Fig. 3.5. Schema aparatului folosit pentru măsurarea efectului Joule-Thomson. Gazul se dilată printr-un perete poros, care acţionează ca un orificiu şi întregul dispozitiv este izolat termic. După cum se arată în text, acest dispozitiv corespunde unei dilatări izentalpice (dilatare la entalpie constantă). Depinde de condiţii dacă dilatarea conduce la o încălzire sau la o răcire.

Gazul din stânga (Fig. 3.5) este comprimat izoterm printr-un curent de gaz care acţionează în contracurent ca un piston. Presiunea este p_i, iar volumul variază de la V_i la 0; prin urmare, lucrul efectuat asupra gazului este $-p_i$ $(0 - V_i)$ sau p_iV_i. Gazul se dilată izoterm în dreapta orificiului (dar la o temperatură constantă diferită) împotriva presiunii p_f, cu condiţia ca gazul care acţionează în sensul curentului ca un piston să fie evacuat. Volumul variază de la 0 la V_f, astfel că lucrul efectuat asupra gazului în această etapă este $-p_f$ $(V_f - 0)$, sau $-p_fV_f$. Lucrul total efectuat asupra gazului este suma acestor cantităţi sau $p_iV_i - p_fV_f$. Rezultă că variaţia energiei interne a gazului când se deplasează dintr-o parte în cealaltă a orificiului este:

$$U_f - U_i = w = p_iV_i - p_fV_f$$

Rearanjarea acestei expresii conduce la:

$$U_f + p_fV_f = U_i + p_iV_i \qquad \text{sau} \qquad H_f = H_i$$

Prin urmare, dilatarea are loc fără variaţii de entalpie: este un proces **izentalpic.**

Proprietatea măsurată în acest experiment este variaţia de temperatură pe unitatea de variaţie a presiunii, $\Delta T/\Delta p$. Adăugând restricţia de entalpie constantă şi luând limita pentru Δp, rezultă că mărimea termodinamică măsurată este $(\partial T/\partial p)_H$, care este tocmai coeficientul Joule - Thomson μ. Cu alte cuvinte, sensul fizic al lui μ este *variaţia de temperatură pe unitatea de variaţie a presiunii, la dilatarea unui gaz în condiţii adiabatice.*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

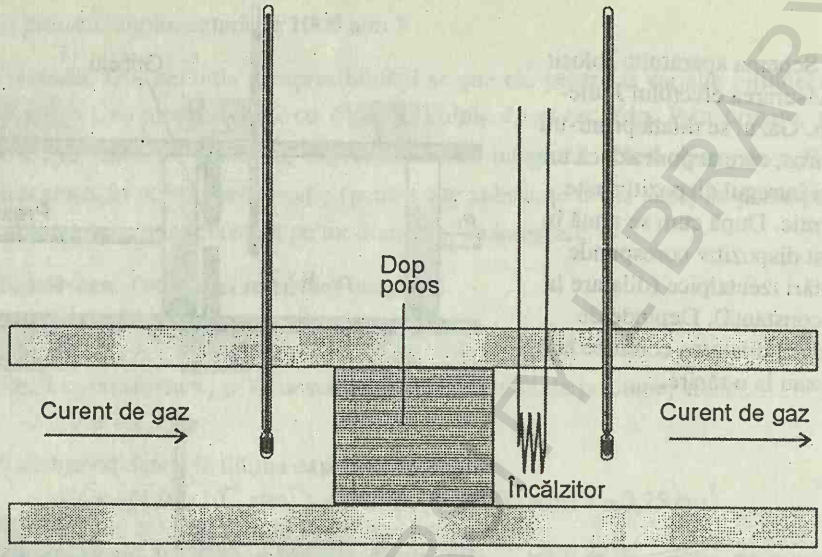


Fig. 3.6. O diagramă schematică a aparatului folosit pentru măsurarea coeficientului Joule-Thomson izoterm. Încălzirea se interpretează ca ΔH şi se foloseşte pentru a calcula pe $(\partial H/\partial p)_T$, care apoi este trecut în μ, după cum se explică în text.

Metoda modernă de măsurare a lui μ este indirectă şi implică măsurarea **coeficientului Joule - Thomson izoterm**, adică $(\partial H/\partial p)_T$. Cei doi coeficienţi sunt legaţi prin ecuaţia dedusă în *Justificarea* ecuaţiei 9:

$$\mu = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \tag{13}$$

Gazul este pompat continuu printr-un schimbător de căldură (care îl aduce la temperatura cerută) şi apoi printr-un orificiu în interiorul unui container izolat termic. Se măsoară scăderea bruscă de presiune, iar efectul de răcire se compensează exact printr-o rezistenţă electrică plasată imediat după orificiu (Fig. 3.6).

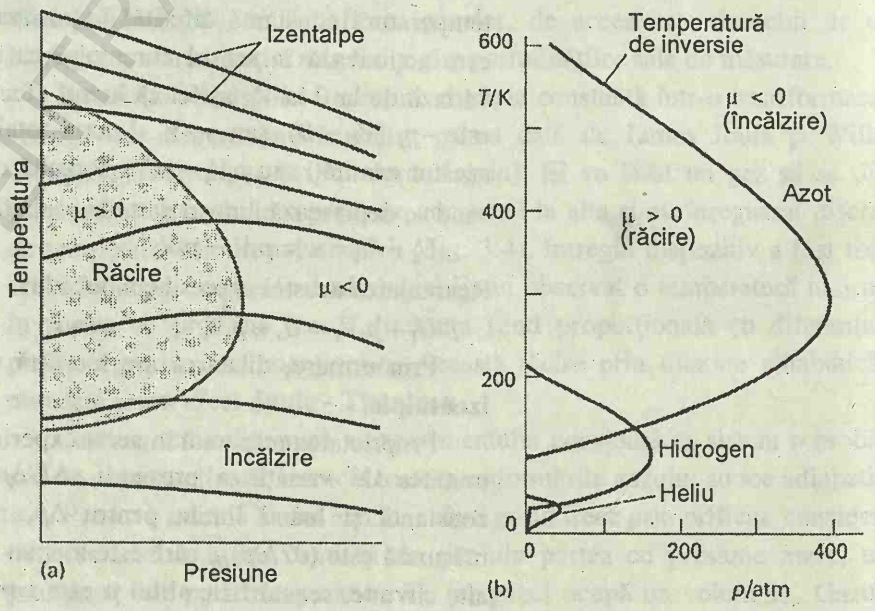


Fig. 3.7. (a) Semnul coeficientului Joule-Thomson μ depinde de condiţii. În interiorul ariei haşurate, μ este pozitiv, iar în afară este negativ. Temperatura corespunzătoare liniei de demarcaţie la o presiune dată reprezintă "temperatura de inversie" a gazului la acea presiune. Pentru o presiune dată, temperatura trebuie să fie sub o anumită valoare dacă este necesară răcirea, dar, dacă ea devine prea scăzută, curba este din nou intersectată şi are loc încălzirea. Reducerea presiunii în condiţii adiabatice deplasează sistemul de-a lungul unei curbe cu entalpie constantă. Curba temperaturii de inversie trece prin punctele de izoentalpie în care panta se schimbă din negativă în pozitivă. (b) Temperaturi de inversie pentru trei gaze reale.

Se înregistrează energia furnizată de rezistenţă. Întrucât căldura poate fi identificată cu valoarea ΔH pentru un gaz, iar variaţia de presiune Δp este cunoscută, se poate obţine valoarea lui $(\partial H/\partial p)_T$ din valoarea limită a lui $\Delta H/\Delta p$ când $\Delta p \to 0$, şi apoi se converteşte în μ. Câteva valori obţinute în

acest fel sunt trecute în tabelul 3.2.

Gazele reale au coeficienţi Joule - Thomson diferiţi de zero, depinzând de natura gazului, presiune şi temperatură; semnul coeficientului poate fi pozitiv sau negativ (Fig. 3.7).

Un semn pozitiv presupune că dT este negativ când dp este negativ, caz în care gazul se răceşte la dilatare. Gazele care prezintă un efect de încălzire ($\mu < 0$) la o anumită temperatură, au un efect de răcire ($\mu > 0$) când temperatura scade sub **temperatura lor de inversie** T_i (vezi tabelul 3.2).

Importanţa tehnologică a efectului Joule - Thomson constă în aplicarea sa la răcirea şi lichefierea gazelor. **Frigiderul Linde** funcţionează pe principiul că, sub temperatura de inversie, un gaz se răceşte la dilatare. Este esenţial deci să se ştie condiţiile în care μ este pozitiv, după cum s-a ilustrat în Fig. 3.7. Principiul frigiderului este ilustrat în Fig. 3.8: după recircularea gazului care se răceşte şi pentru o scădere suficient de mare de presiune prin orificiu, temperatura scade sub temperatura de condensare şi gazul se lichefiază. Notaţi importanţa funcţionării sub temperatura de inversie şi prin urmare, necesitatea de a răci iniţial unele gaze prin alte mijloace: folosirea heliului la temperatura camerei ar transforma frigiderul într-un cuptor costisitor.

Pentru un gaz perfect, $\mu = 0$; deci, temperatura unui gaz perfect rămâne neschimbată prin dilatare Joule - Thomson. Această trăsătură caracteristică evidenţiază implicarea forţelor intermoleculare în determinarea dimensiunii efectului. Totuşi, coeficientul Joule - Thomson al unui gaz real nu se apropie în mod necesar de zero la reducerea presiunii, chiar dacă ecuaţia de stare a gazului se apropie de aceea a unui gaz perfect. Coeficientul μ este un exemplu de proprietate menţionată în §1.4, care depinde de derivate şi nu direct de p, V, şi T.

Tabelul 3.2. Temperaturi de inversie (T_i), temperaturi normale de topire (T_t) şi de fierbere (T_f) şi coeficienţi Joule-Thomson (μ) la 1 atm şi 298 K

	T_i / K	T_t / K	T_f / K	μ / K atm^{-1}
Ar	723	83,8	87,3	
CO_2	1500		194,7	1,11
He	40		4,2	−0,060
N_2	621	63,3	77,2	0,25

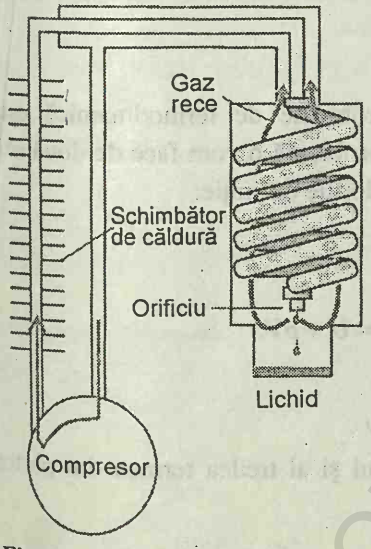


Fig. 3.8. Principiul frigiderului Linde. Gazul se recirculă şi, atâta timp cât se află sub temperatura de inversie, el se răceşte la dilatarea printr-un orificiu. Gazul răcit, răceşte gazul cu presiune mai mare, care se răceşte şi mai mult când se dilată. Eventual se va pulveriza gaz lichefiat prin orificiu.

3.3. Relaţia dintre C_V şi C_p

Capacitatea calorică la presiune constantă diferă de capacitatea calorică la volum constant prin lucrul necesar pentru variaţia volumului sistemului, când presiunea se menţine constantă. Acest lucru provine pe două căi. Una este lucrul împotriva atmosferei; cealaltă este lucrul de alungire a legăturilor din material, inclusiv orice interacţiuni intermoleculare slabe. În cazul unui gaz perfect, a doua cale nu are nici o contribuţie.

Vom deduce acum o relaţie generală între cele două capacităţi calorice, care, aplicată la un gaz perfect, indică absenţa forţelor intermoleculare.

Relaţia pentru un gaz perfect

Vom deduce mai întâi relaţia pentru un gaz perfect. În acest caz particular, se poate folosi ec. 7 pentru a exprima ambele capacităţi calorice prin derivatele la presiune constantă:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$$

Introducem apoi:

$$H = U + pV = U + nRT$$

ceea ce conduce la:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = nR \qquad (14)^o$$

Acest rezultat a fost obţinut şi în §2.4 (ec. 2.25).

Cazul general

Vom demonstra acum că relaţia generală între cele două capacităţi calorice, pentru *orice* substanţă este:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \qquad (15)$$

Această formulă este o **expresie termodinamică**, ceea ce înseamnă că ea se aplică la orice substanţă (adică este "universal valabilă"). Ea se reduce la ec. 14 pentru un gaz perfect, când se pune $\alpha = 1/T$ şi $\kappa_T = 1/p$.

JUSTIFICARE

O regulă utilă în rezolvarea unei probleme de termodinamică este întoarcerea la primele principii. În această problemă o vom face de două ori, prima dată exprimând C_p şi C_V prin relaţiile lor de definiţie:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

şi a doua, introducând definiţia entalpiei, $H = U + pV$:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Deja am calculat diferenţa dintre primul şi al treilea termen din partea dreaptă (ec. 6):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \alpha \pi_T V$$

Factorul αV dă variaţia de volum la creşterea temperaturii, iar $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$ converteşte această variaţie de volum într-o variaţie de energie internă. Putem simplifica termenul rămas, întrucât, la presiune constantă:

$$\left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha pV$$

Termenul din mijloc al acestei expresii reprezintă contribuţia lucrului de dilatare împotriva atmosferei: $(\partial V/\partial T)_p$ este variaţia de volum produsă de o variaţie de temperatură, iar înmulţirea cu p îl transformă într-un lucru de expansiune.

Însumând cele două contribuţii se obţine:

$$C_p - C_V = \alpha(p + \pi_T)V$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Primul termen din partea dreaptă, αpV, este o măsură a lucrului necesar împotriva atmosferei, iar cel de-al doilea termen, $\alpha\pi_T V$ este lucrul necesar pentru depărtarea moleculelor ce compun sistemul.

În acest stadiu se poate merge mai departe, folosind un rezultat ce va fi verificat în capitolul 5, şi anume că:

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Introducând această expresie în ultima ecuaţie se obţine:

$$C_p - C_V = \alpha TV\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Acelaşi coeficient care apare aici s-a întâlnit şi la *Justificarea* ecuaţiei 9, unde s-a văzut că este egal cu α/κ_T. Prin urmare, se poate conchide că:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T}$$

care este chiar ecuaţia 15.

Întrucât coeficienţii de dilatare termică α ai lichidelor şi solidelor sunt mici, se poate deduce din ec. 15 că, pentru ele, $C_p \approx C_V$. Dar aceasta nu este totdeauna aşa, întrucât coeficientul de compresibilitate κ_T poate de asemenea să fie mic, şi deci α^2/κ_T poate fi mare. Prin urmare, deşi este necesar un lucru mic împotriva atmosferei, un lucru mult mai mare poate fi efectuat la îndepărtarea atomilor când se dilată un solid. De pildă, pentru apă la 25°C, ec.15 dă $C_{p,m} = 75{,}3\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ faţă de $C_{V,m} = 74{,}8\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. În unele cazuri însă, cele două capacităţi calorice pot diferi până la 30%.

Exemplul 3.5. *Evaluarea diferenţei dintre C_p şi C_V*

Să se calculeze diferenţa dintre $C_{p,m}$ şi $C_{V,m}$ pentru tetraclormetan (CCl_4) la 25°C, pentru care $C_{p,m} = 132\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. La această temperatură, densitatea sa ρ este de $1{,}59\ \text{g cm}^{-3}$, coeficientul de dilatare este $1{,}24\times10^{-3}\ \text{K}^{-1}$, iar cel de compresibilitate izotermă este $9{,}05\times10^{-5}\ \text{atm}^{-1}$.

Metoda. Rezultatul implică înlocuirea datelor în ec. 15, după ce a fost adusă la o formă ce cuprinde densitatea ρ a lichidului de masă molară M, scriind $M = \rho V_m$:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \frac{\alpha^2 TM}{\rho\kappa_T}$$

Coeficientul de compresibilitate devine:

$$\kappa_T = \frac{9{,}05\times10^{-5}\ \text{atm}^{-1}}{1{,}013\times10^{5}\ \text{Pa atm}^{-1}} = 8{,}93\times10^{-10}\ \text{Pa}^{-1}$$

Rezolvare. Substituirea datelor conduce la:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \frac{(1{,}24\times10^{-3}\,K^{-1})^2 \times (298K) \times (153{,}82\,g\,mol^{-1})}{(1{,}59\,g\,cm^{-3}) \times (8{,}93\times10^{-10}\,Pa^{-1})}$$
$$= 4{,}96\times10^{7}\,Pa\,cm^3\,K^{-1}\,mol^{-1}$$
$$= 4{,}96\times10\,Pa\,m^3\,K^{-1}\,mol^{-1}$$
$$= 49{,}6\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

întrucât 1 Pa m^3 = 1 N m = 1 J

Comentariu. Diferenţa între capacităţile calorice este 38% din valoarea $C_{p,m}$.

Exerciţiul E3.5. Să se repete calculul pentru benzen, pentru care ρ = 0,88 g cm^{-3}, α = $1{,}24\times10^{-3}$ K^{-1} şi $\kappa_T = 9{,}21\times10^{-5}$ atm^{-1}. [45 J K^{-1} mol^{-1}]

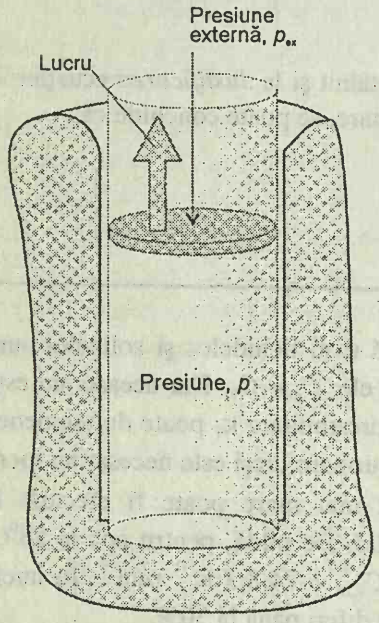


Fig. 3.9. Un dispozitiv pentru realizarea lucrului de dilatare adiabatic. Izolaţia previne orice schimb de căldură cu mediul.

LUCRUL DE DILATARE ADIABATICĂ

Acum deţinem toate informaţiile pentru tratarea lucrului de dilatare *adiabatică*, în care sistemul efectuează lucru în timp ce este izolat termic de mediul exterior (Fig. 3.9). Metoda abordată ilustrează o cale frecvent folosită în termodinamică, prin care *pentru calcularea unei proprietăţi se poate găsi o funcţie de stare legată de aceasta şi se calculează variaţia acestei funcţii în modul cel mai avantajos*. În cazul de faţă, întrucât transformarea este adiabatică, dq = 0 în fiecare etapă a dilatării. În consecinţă, dU = dw. Prin urmare, în loc de a calcula lucrul efectuat în timpul dilatării, se poate calcula variaţia energiei interne între aceleaşi stări, iniţială şi finală:

$$w = \int_i^f dU$$

În cele ce urmează ne vom ocupa de un gaz perfect, a cărui capacitate calorică este independentă de temperatură. Restricţia la un gaz perfect ne permite să corelăm foarte uşor ΔU de variaţia de volum, întrucât se poate folosi ec. 4 cu $\pi_T = 0$:

$$w = \int_i^f C_V dT$$

Pentru un gaz cu o capacitate calorică independentă de temperatură:

$$w = C_V \int_i^f dT = C_V \times (T_f - T_i) = C_V \Delta T \qquad (16)^o$$

Deci, lucrul efectuat într-o dilatare adiabatică de un gaz perfect este proporţional cu diferenţa de temperatură dintre starea iniţială şi finală.

3.4. Cazuri speciale

O concluzie generală din ec. 16 este că, dacă $w < 0$ (adică sistemul a efectuat un lucru), atunci $\Delta T < 0$. Această concluzie nu ar trebui să fie surprinzătoare: dacă sistemul efectuează un lucru, atunci, deoarece nu poate intra căldură, energia internă trebuie să scadă. Cu toate acestea, pentru că

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

energia internă a unui gaz perfect nu este afectată de variaţia de volum, o reducere a energiei interne la dilatare trebuie să însemne şi o scădere de temperatură.

Cel mai important tip de dilatare adiabatică (şi singurul care ne interesează mai departe) este dilatarea reversibilă, în care presiunea externă este egală cu presiunea internă pe tot parcursul procesului (în dispozitivul din Fig. 3.9, p_{ex} trebuie continuu adus egal cu p). Se va arăta acum că pentru o transformare reversibilă adiabatică a unui gaz perfect, lucrul de dilatare poate fi calculat din ec. 16, folosind următoarea relaţie între temperaturile iniţială şi finală:

$$V_f T_f^c = V_i T_i^c \qquad (17)^o_r$$

unde $c = C_{V,m}/R$

JUSTIFICARE

Considerăm o etapă de dilatare în care presiunea (dinăuntru şi dinafară) este p; atunci când volumul variază cu dV, lucrul efectuat este $dw = -pdV$. Întrucât $dq = 0$, rezultă că $dU = -pdV$. Cu toate acestea, pentru motivele prezentate mai sus, pentru un gaz perfect $dU = C_V dT$. Aceşti doi termeni trebuie să fie egali (dU este o diferenţială exactă), deci în fiecare moment:

$$C_V dT = -pdV$$

Presiunea gazului variază cu volumul, dar întrucât un gaz perfect verifică ec. $pV = nRT$, se poate scrie

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR\frac{dV}{V}$$

Temperatura scade de al T_i la T_f în timp ce volumul creşte de la V_i la V_f. Întrucât C_V poate fi luat independent de temperatură (acest lucru este adevărat pentru gazele perfecte monoatomice şi aproximativ adevărat pentru celelalte), poate fi tratat ca o constantă. Se integrează:

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

şi rezultă că:

$$C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Scriind $c = C_V/nR = C_{V,m}/R$ şi rearanjând, se obţine:

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

de unde rezultă că temperaturile şi volumele sunt legate prin:

$$V_f T_f^c = V_i T_i^c$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemplul 3.6. *Calcularea lucrului de dilatare adiabatică*

O probă de argon la presiunea de 1,0 atm şi 25°C se dilată reversibil şi adiabat de la 0,50 L la 1,00 L. Să se calculeze temperatura finală, lucrul efectuat în timpul dilatării şi variaţia de energie internă. Capacitatea calorică molară a argonului la volum constant este 12,48 J K^{-1} mol^{-1}.

Metoda. Temperatura finală se poate calcula din ec. 17, după ce a fost rearanjată în forma:

$$T_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{1/c} \times T_i$$

Rezultatul depinde numai de capacitatea calorică molară a gazului (prin c), fiind independentă de cantitatea de argon prezentă. Dar lucrul depinde de cantitatea de argon din sistem, întrucât, conform ec. 16, w este proprţional cu C_V, care este o proprietate extensivă ($C_V = nC_{V,m}$). Numărul de moli poate fi obţinut din ecuaţia de stare a gazelor perfecte.

Rezolvare. Din date se obţine c = 1,501, deci:

$$T_f = \left(\frac{0{,}50\,\text{L}}{1{,}0\,\text{L}}\right)^{1/1{,}501} \times 298\,\text{K} = 188\,\text{K}$$

Pentru cantitatea de Ar prezentă se foloseşte:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{(1{,}0\,\text{atm}) \times (0{,}50\,\text{L})}{(8{,}206 \times 10^{-2}\,\text{L atm K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}) \times (298\,\text{K})} = 0{,}020\,\text{moli}$$

Rezultă că, întrucât $w = nC_{V,m}\,\Delta T$,

$w = (0{,}020\ \text{mol}) \times (12{,}48\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (188\ \text{K} - 298\ \text{K}) = -27\ \text{J}$

Întrucât $q = 0$ pentru o transformare adiabatică, rezultă că $\Delta U = -27$ J.

Exerciţiul E3.6. Să se calculeze temperatura, lucrul efectuat şi variaţia energiei interne când amoniacul se foloseşte într-o dilatare adiabatică reversibilă de la 0,50 L la 2,00 L, celelalte condiţii fiind aceleaşi. [196 K, −57 J, −57 J]

3.5. Adiabatele gazului perfect

Este acum uşor de găsit variaţia presiunii unui gaz perfect când suferă o transformare adiabatică reversibilă. Din ecuaţia gazului perfect în forma:

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

şi din ecuaţia 17 avem:

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{1/c}$$

Combinând cele două relaţii se obţine:

$$p_i V_i^{\gamma} = p_f V_f^{\gamma} \qquad (18)^{\circ}_{\text{r}}$$

unde:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\gamma = \frac{R}{C_{V,m}} + 1 = \frac{R + C_{V,m}}{C_{V,m}}$$

Pentru un gaz perfect $C_{V,m} + R = C_{p,m}$, deci γ este raportul capacităţilor calorice molare:

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \qquad (19)$$

Ecuaţia 18 se exprimă de multe ori în forma:

$$pV^{\gamma} = \text{constant} \qquad (20)^{\circ}_{r}$$

Pentru toate gazele $\gamma > 1$ (pentru un gaz perfect monoatomic, de exemplu $\gamma = 5/3$, rezultat ce va fi stabilit în §20.4). Ca urmare, **o adiabată**, adică graficul ce reprezintă dependenţa presiunii de volum (Fig. 3.10), coboară mai abrupt ($p \propto 1/V^{\gamma}$) decât izoterma corespunzătoare ($p \propto 1/V$). Cauza fizică a acestei diferenţe este că într-o dilatare izotermă energia se transferă sistemului sub formă de căldură şi menţine temperatura constantă, astfel că presiunea nu scade atât de mult ca într-o dilatare adiabatică.

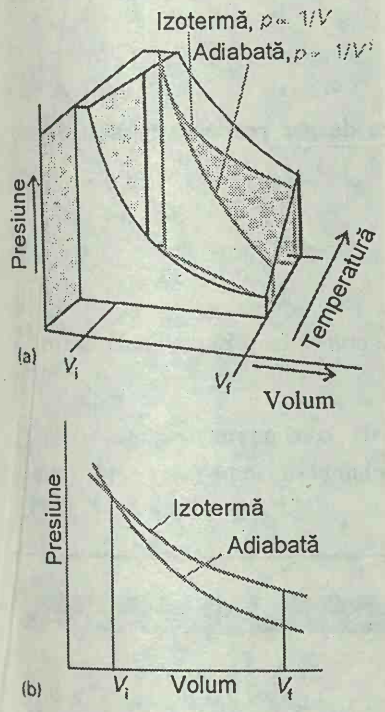


Fig. 3.10. Izotermele şi adiabatele corespunzătoare dilatării unui gaz perfect sunt căi diferite pe suprafaţa p, V, T, după cum se arată în (a). (b) Proiecţiile acestor căi pe planul p, V arată că presiunea scade mai rapid în lungul unei adiabate decât al unei izoterme şi, prin urmare, că lucrul corespunzător procesului (aria de sub curbe) este mai mic pentru dilatarea adiabatică reversibilă decât pentru dilatarea izotermă reversibilă între aceleaşi volume iniţiale şi finale.

Tabelul 3.3. Lucrul efectuat la dilatare*

Tipul de lucru	w	q	ΔU	ΔT
Dilatare împotriva $p = 0$				
Izotermă	0	0°	0°	0
Adiabatică	0	0	0	0°
Dilatare împotriva presiunii constante				
Izotermă	$-p_{ex}\Delta V$	$p_{ex}\Delta V^{\circ}$	0°	0
Adiabatică	$-p_{ex}\Delta V$	0	$-p_{ex}\Delta V$	$-\dfrac{p_{ex}\Delta V^{\circ}}{C_V}$
Dilatare sau comprimare reversibilă				
Izotermă	$-nRT\ln\left(\dfrac{V_f}{V_i}\right)^{\circ}$	$nRT\ln\left(\dfrac{V_f}{V_i}\right)^{\circ}$	0°	0
Adiabatică	$C_V\Delta T^{\circ}$	0	$C_V\Delta T^{\circ}$	$\left\{\left(\dfrac{V_i}{V_f}\right)^{1/c} - 1\right\}T_i^{\circ}$

* Speciile marcate cu $^{\circ}$ sunt pentru un gaz perfect; restul se aplică pentru orice substanţă. $c = C_{V,m}/R$.

Tabelul 3.3 prezintă comportarea unui sistem când suferă diferite tipuri de transformări.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemplul 3.7. *Calcularea variaţiei de presiune într-o dilatare adiabatică*

O probă de argon (pentru care $\gamma = 5/3$) la 1,00 atm se dilată reversibil şi adiabat la un volum dublu faţă de cel iniţial. Să se calculeze presiunea finală.

Metoda. Se foloseşte ec. 18 rearanajată în forma:

$$p_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma} \times p_i$$

Observăm că nu trebuie să cunoaştem cantitatea de gaz prezentă (întrucât γ este independent de cantitate).

Rezolvare. Substituirea datelor conduce la:

$$p_f = \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{5}{3}} \times 1{,}00\,\text{atm} = 0{,}31\,\text{atm}$$

Comentariu. Dacă temperatura iniţială este 298 K, atunci temperatura finală va fi 188 K (din ec. 17).

Exerciţiul E3.7. Să se calculeze presiunea finală la comprimarea reversibilă şi adiabatică a neonului la 1,0 atm până la 75% din volumul său iniţial. [1,6 atm]

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Introducerea conceptelor de **diferenţiale exacte şi inexacte** şi semnificaţia lor în termodinamică.
2. **Experienţa lui Joule** pentru măsurarea variaţiei energiei interne a unui gaz perfect cu volumul (§3.1).
3. Deducerea unei expresii pentru **variaţia energiei interne cu temperatura**, la presiune constantă (ec. 6).
4. Deducerea unei expresii pentru **variaţia entalpiei cu temperatura**, la volum constant (ec. 9).
5. **Experienţa Joule - Thomson** pentru măsurarea variaţiei de temperatură a unui gaz când se dilată adiabatic (§3.2).
6. Relaţia dintre capacităţile calorice la volum constant şi la presiune constantă pentru un gaz perfect (ec. 14) şi pentru orice substanţă (ec. 15).
7. Deducerea unei expresii pentru **variaţia de temperatură** la dilatarea adiabatică a unui gaz perfect fie reversibil (ec. 17), fie în general (tabelul 3.3).
8. Deducerea **adiabatelor** gazului perfect, arătând modul de corelare al presiunii şi volumului unui gaz perfect care suferă o dilatare adiabatică reversibilă (ec. 20).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4 PRINCIPIUL AL DOILEA CONCEPTE

Sensul proceselor spontane
4.1. Disiparea energiei
4.2. Entropia
4.3. Entropia transformărilor ireversibile
4.4. Variaţii de entropie în procese specifice
4.5. Principiul al treilea al termodinamicii

Randamentele proceselor termice
4.6. Randamentul maşinilor termice
4.7. Energetica refrigerării

Funcţii termodinamice specifice sistemului
4.8. Energiile Helmholtz şi Gibbs
4.9. Energii Gibbs molare standard

Verificarea cunoştinţelor

Scopul acestui capitol este explicarea originii forţei motrice a transformărilor fizice şi chimice. Se va identifica forţa motrice prin examinarea a două procese simple şi se va arăta că o măsură cantitativă a acestei forţe motrice poate fi formulată printr-o nouă funcţie de stare - entropia. Se explică modul de calcul al entropiei pentru câteva procese fundamentale precum şi metodele experimentale de măsurare a entropiei substanţelor. Se vor descrie apoi două aplicaţii importante ale entropiei. Una dintre aplicaţii se referă la randamentele motoarelor termice şi ale frigiderelor. Deşi această aplicaţie poate apărea destul de îndepărtată de aplicaţiile chimice, ea ilustrează un anumit tip de argumente ce vor apare mai târziu, la analiza cazului mai complex al reacţiilor chimice; aceste consideraţii ne vor permite şi stabilirea unei scări fundamentale de temperatură. A doua aplicaţie a entropiei este la reacţii chimice, când se va arăta cum se pot folosi datele tabelate pentru a stabili dacă o reacţie chimică are tendinţă spontană de a se desfăşura.

În acest capitol se mai introduce o proprietate termodinamică deosebit de importantă - energia liberă. Introducerea energiei libere permite aprecierea proceselor spontane numai prin proprietaţile sistemului (în loc de considerarea variaţiilor de entropie în sistem şi în mediu). Energia liberă permite şi prevederea lucrului maxim util ce poate fi realizat într-un proces.

Unele procese au loc natural, de la sine, altele nu. Un gaz se dilată pentru a umple volumul disponibil, un corp cald se răceşte la temperatura mediului său înconjurător, iar o reacţie chimică decurge de preferinţă într-o anumită direcţie. Sensul transformărilor **spontane** este sensul care nu necesită efectuarea unui lucru pentru realizarea procesului. Se poate aduce un gaz la un volum mai mic, se poate răci şi se pot aduce unele reacţii să decurgă în sens invers (ca în electroliza apei), dar nici unul din aceste procese nu are loc spontan; fiecare se poate produce numai prin efectuarea unui lucru.

Distincţia între cele două tipuri de procese, spontane şi nespontane, formează obiectul principiului al doilea al termodinamicii. Acest principiu poate fi exprimat în diferite forme echivalente. Una din formulări a fost dată de Kelvin:

Principiul al doilea: Nu este posibil un proces al cărui unic rezultat este absorbţia de căldură de la un rezervor şi transformarea sa completă în lucru.

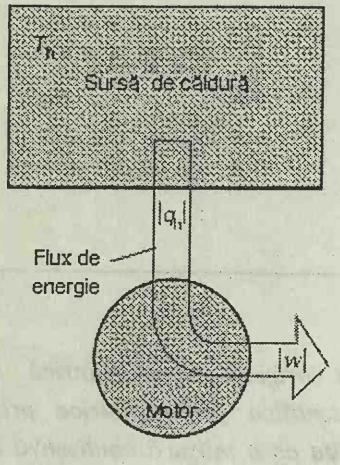


Fig. 4.1. Formularea lui Kelvin a principiului al doilea neagă posibilitatea procesului ilustrat aici, în care căldura este transformată total în lucru, neexistând nici o altă transformare. Procesul nu este în contradicţie cu principiul întâi, întrucât energia se conservă.

De exemplu, s-a dovedit imposibilă construirea unei maşini ca aceea indicată în Fig. 4.1, în care căldura este preluată de la o sursă caldă şi transformată *complet* în lucru.

Toate maşinile reale au două surse de căldură, una caldă şi alta rece, şi întotdeauna o anumită cantitate de căldură este cedată sursei reci, nefiind transformată în lucru. Formularea lui Kelvin este o generalizare a altei observaţii: o minge în repaus pe o suprafaţă nu va sări niciodată spontan în sus. Saltul mingii este echivalent cu conversia căldurii de la suprafaţă în lucru (ridicarea greutăţii reprezentând mingea). Ambele procese inverse, conversia completă a lucrului în căldură, ca şi a saltului unei mingi în căldură sunt procese spontane.

Se va preciza mai întâi proprietatea caracteristică a unui sistem care determină sensul proceselor spontane. Pentru aceasta, se va considera un sistem izolat în interiorul căruia au loc procesele (Fig. 4.2). Se va separa acest sistem izolat în două părţi. Una este sistemul analizat, de exemplu un amestec de reacţie. Cealaltă este mediul cu care sistemul este în contact, care de obicei este considerat un rezevor termic infinit de mare (de exemplu, o baie de apă).

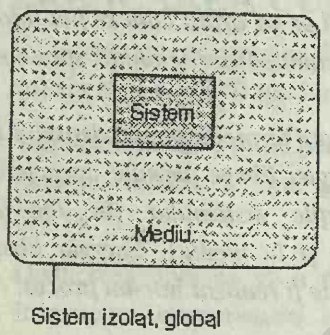


Fig. 4.2. Sistemul global izolat considerat în acest capitol şi împărţirea sa în sistemul principal şi mediul înconjurător al acestuia.

SENSUL PROCESELOR SPONTANE

Ce determină sensul proceselor spontane? Într-un sistem izolat, sensul unui proces spontan nu poate fi determinat de energia sa totală. Principiul întâi al termodinamicii stabileşte că energia se conservă şi nu se poate acum afirma că în orice proces sistemul tinde către o stare cu minim de energie, întrucât, într-un sistem izolat, energia totală este constantă.

Faptul că nu întotdeauna energia sistemului tinde spre valoarea minimă este confirmat de următoarele două argumente. Mai întâi, un gaz perfect se dilată spontan în vid, în timp ce energia sa internă rămâne constantă. Al doilea, dacă energia unui sistem scade în timpul unui proces spontan, atunci energia mediului său înconjurător trebuie să crească cu aceeaşi cantitate (conform principiului întâi). Creşterea de energie în mediu este un proces tot atât de spontan ca şi scăderea de energie a sistemului.

Când are loc un proces, energia totală a unui sistem izolat rămâne constantă, dar ea se distribuie în moduri diferite. Prin urmare, s-ar putea corela sensul de desfăşurare al proceselor cu modul de *distribuire* a energiei? Se va vedea că această idee este esenţială şi că *procesele spontane sunt întotdeauna însoţite de o disipare de energie într-o formă mai dezordonată.*

4.1. Disiparea energiei

Rolul distribuţiei de energie poate fi ilustrat considerând o minge (sistemul analizat) lovită de podea (mediul). Mingea nu se ridică la aceeaşi

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

înălţime după fiecare săritură, întrucât există pierderi neelastice în minge şi în podea (conversia energiei cinetice a mişcăcii totale a mingii în energie a mişcării termice). Direcţia procesului spontan este spre o stare în care mingea este în repaus, cu toată energia sa degradată sub formă de mişcare termică a atomilor din podea (Fig. 4.3).

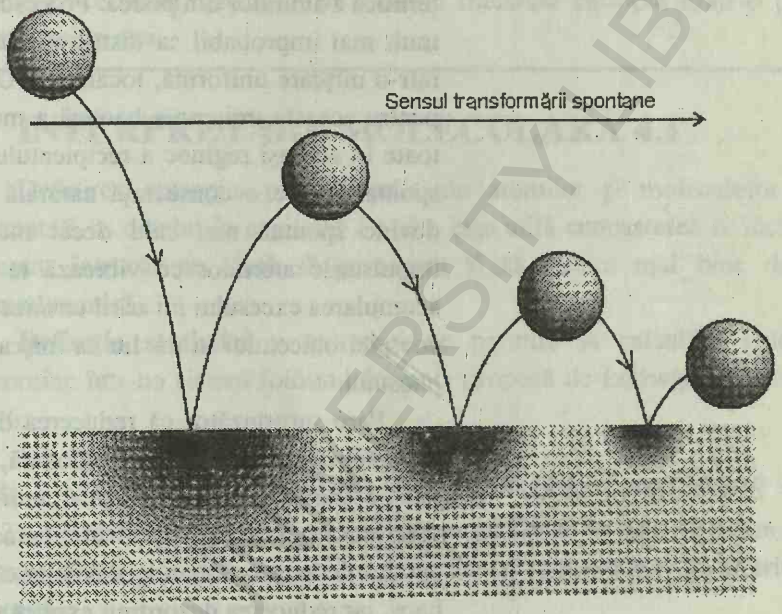


Fig. 4.3. Sensul procesului spontan pentru o minge ce sare pe podea. La fiecare săritură, o parte din energia sa se degradează sub formă de mişcare termică a atomilor din podea, şi astfel energia se dispersează. Procesul invers nu a fost observat niciodată.

Nu s-a observat niciodată ca o minge în repaus pe o podea fierbinte să înceapă să sară. Pentru aceasta ar trebui să se întâmple ceva cu totul special. În primul rând, o parte din mişcarea termică a atomilor din podea ar trebui să se acumuleze într-un singur obiect mic, mingea. Această acumulare necesită o localizare spontană de energie din miliardele de vibraţii ale atomilor podelei într-un număr mai mic de atomi ce alcătuiesc mingea (Fig. 4.4).

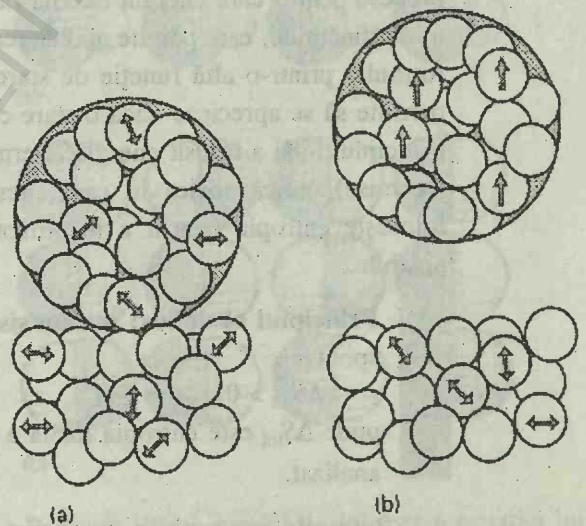


Fig. 4.4. Interpretarea moleculară a ireversibilităţii exprimată de principiul al doilea (a). O minge în repaus pe o suprafaţă fierbinte: atomii sunt supuşi unei mişcări haotice (vibraţie haotică în acest caz) indicată prin săgeţi. (b) Pentru ca mingea să zboare în sus, o parte din mişcarea de vibraţie dezordonată ar trebui să se transforme într-o mişcare orientată, ordonată. O astfel de conversie este cu totul improbabilă.

Mai departe, în timp ce mişcarea termică este dezordonată, pentru ca mingea să se deplaseze în sus, toţi atomii săi trebuie să se deplaseze în aceeaşi direcţie. Alinierea mişcării *haotice* într-o mişcare *ordonată* este atât de

improbabilă încât este respinsă ca practic imposibilă.

S-a găsit astfel modalitatea de recunoaştere a proceselor spontane: *se caută direcţia procesului care conduce la cea mai mare deplasare haotică a energiei totale a unui sistem izolat.* Acest principiu ţine seama de direcţia procesului unei mingi care sare, întrucât energia sa este disipată ca mişcare termică a atomilor din podea. Procesul invers nu este spontan, întrucât este cu mult mai improbabil ca distribuţia haotică de energie să devină organizată într-o mişcare uniformă, localizată. Un gaz nu se contractă spontan, întrucât pentru aceasta, mişcarea haotică a moleculelor sale ar trebui să le aducă pe toate în aceeaşi regiune a recipientului, în timp ce procesul invers, dilatarea spontană, este o consecinţă naturală de creştere a haosului. Un obiect nu devine spontan mai cald decât mediul, întrucât este puţin probabil ca impulsurile atomilor ce vibrează la întâmplare în mediu vor conduce la acumularea excesului mişcării termice în obiect. Procesul invers, împrăştierea energiei obiectului în mediu ca mişcare termică este o consecinţă naturală a haosului.

Pare surprinzător că reducerea dezordinii poate da seama de formarea unor substanţe cu structură ordonată, cum sunt cristalele, ca urmare a unei reacţii chimice sau evaporarea unui solvent, sau formarea unor structuri macromoleculare înalt ordonate, caracteristice proteinelor. Cu toate acestea, structurile înalt ordonate pot rezulta când energia şi materia se dispersează în haos, iar reducerea dezordinii explică procesul în toate formele sale.

4.2. Entropia

Principiul întâi al termodinamicii a condus la introducerea energiei interne *U*. Energia internă este o funcţie de stare care ne permite să stabilim dacă un proces este posibil: într-un sistem izolat pot avea loc numai acele procese pentru care energia internă rămâne constantă. Principiul al doilea al termodinamicii, care permite aprecierea sensului proceselor spontane, poate fi formulat printr-o altă funcţie de stare, **entropia** *S*. Se va arăta că entropia permite să se aprecieze dacă o stare este accesibilă din alta în mod spontan. Principiul întâi a folosit energia internă pentru a identifica procesele *posibile* (permise), adică acelea în care energia se conservă. Principiul al doilea foloseşte entropia pentru a identifica procesele *spontane* dintre procesele posibile.

Principiul al doilea: Într-un sistem izolat entropia creşte în procesele spontane:

$$\Delta S_{tot} > 0 \qquad (1)$$

unde ΔS_{tot} este entropia totală a sistemului izolat care conţine sistemul analizat.

Procesele ireversibile din punct de vedere termodinamic (cum sunt: răcirea la temperatura mediului şi dilatarea liberă a gazelor) sunt procese spontane şi deci trebuie să fie însoţite de o creştere de entropie. Se poate

exprima această concluzie prin afirmaţia că *procesele ireversibile generează entropie*. Pe de altă parte, procesele reversibile sunt transformări cvasistatice, în care sistemul este în echilibru cu mediul în fiecare treaptă. Fiecare etapă elementară de-a lungul unui drum reversibil are loc fără dispersare haotică de energie, şi deci fără creştere de entropie: *procesele reversibile nu generează entropie*. Cel mult, procesele reversibile transferă entropie dintr-o parte a sistemului în alta.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 4.1

Definirea entropiei prin proprietăţile atomilor şi moleculelor va fi prezentată în detaliu în capitolul 19, dar este utilă cunoaşterea ei încă de la început, întrucât ne ajută să percepem şi să intuim mai bine definiţia termodinamică.

Definiţia statistică a entropiei ne permite să calculăm gradul de dezordine într-un sistem folosind formula propusă de Ludwig Boltzmann în 1896:

$$S = k\ln W$$

unde k este constanta lui Boltzmann: $k = 1.381\times10^{-23}$ JK^{-1} (cu $R = N_A k$, §1.3). Mărimea W este numărul de moduri diferite în care se poate realiza energia sistemului prin rearanjarea atomilor şi moleculelor pe diferite stări accesibile.

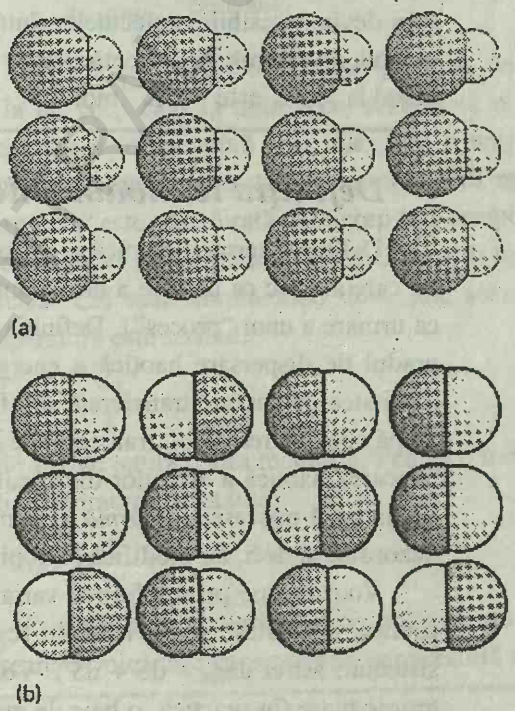


Fig. 4.5. (a) Conform formulei lui Boltzmann, entropia unui solid perfect (cum este HCl solid, prezentat schematic aici) este zero, întrucât $W = 1$. (b) Entropia unui solid dezordonat (ca CO solid) în care fiecare moleculă diatomică adoptă oricare din cele două orientări la $T = 0$ este mai mare decât 0 (şi anume $Nk\ln 2$).

Pentru a ilustra modul de folosire a ecuaţiei lui Boltzmann, considerăm un solid format din N molecule de HCl la $T = 0$. Singura stare accesibilă fiecărei molecule este starea de energie minimă (vezi Fig. 4.5a). Atunci $W =$

1 şi $S = 0$ (întrucât $\ln 1 = 0$). Acest sistem perfect ordonat are entropia zero.

Considerăm acum o probă de monoxid de carbon solid, alcătuită din N molecule de CO. O trăsătură specifică monoxidului de carbon este că, îndeosebi datorită faptului că momentul său molecular de dipol este atât de mic, moleculele vecine au practic aceeaşi energie indiferent de orientarea lor, cap-la-cap sau cap-la-coadă. Rezultă că, chiar la $T = 0$, fiecare moleculă de CO poate adopta oricare din cele *două* orientări cu aceeaşi probabilitate (Fig. 4.5b). Cristalul de CO are o dezordine mai mare decât cristalul de HCl, pentru că nu putem anticipa dacă o moleculă va fi într-o orientare sau în alta, şi de aceea este de aşteptat ca entropia să fie mai mare de zero. Întrucât fiecare moleculă se poate afla în două orientări într-un cristal, numărul total de stări (orientări) accesibile solidului sunt:

$$W = 2\times2\times\ldots = 2^N$$

Entropia unei probe de 1,00 mol CO (deci $N = 6{,}023\times10^{23}$) este prin urmare:

$$S = k\ln 2^N = Nk\ln 2 = (6{,}023\times10^{23})\times(1{,}381\times10^{-23}\ \mathrm{JK^{-1}})\times\ln 2 = 5{,}76\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$

Se observă că, spre deosebire de U şi H, entropia are o valoare absolută; mai multe despre această însuşire se vor prezenta în §4.5.

Entropia pentru HCl solid creşte cu creşterea temperaturii, întrucât atunci moleculele au suficientă energie pentru a se găsi în diferite orientări relative în cristal. Într-adevăr, entropia molară a HCl, chiar înainte de punctul său de topire, la 159 K este de 64 $\mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$. Odată solidul topit, mult mai multe stări devin accesibile moleculelor, întrucât acum ele se pot mişca dintr-un loc în altul, cu schimbarea orientărilor lor relative, iar entropia acidului clorhidric lichid la 159 K este 77 $\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$.

Definiţia termodinamică a entropiei

Definirea termodinamică a entropiei se bazează pe variaţia de entropie dS care are loc ca urmare a unei transformări fizice sau chimice (în general, ca urmare a unui "proces"). Definiţia este justificată de ideea că o variaţie în gradul de dispersare haotică a energiei se poate deduce, ţinând seama de cantitatea de energie transferată sub formă de căldură în timpul unui proces. După cum s-a remarcat, transferul de energie sub formă de căldură face uz de mişcarea haotică a atomilor din mediu. Transferul de energie ca lucru, care are la bază mişcarea *uniformă* a atomilor din mediu, nu modifică gradul de dezordine şi deci, nu modifică entropia lor.

Vom începe prin definirea variaţiei de entropie în mediu dS'. (În acest capitol, cu "prim" se va nota de regulă mediul, iar absenţa sa va implica sistemul; astfel $dS_{tot} = dS + dS'$). Vom reprezenta mediul printr-un rezervor termic mare (în practică, o baie de apă) care este menţinut la temperatura T'. Considerăm o greutate în cădere, cuplată cu rezervorul (de exemplu, prin acţionarea unui generator conectat la un schimbător de căldură, ca în Fig. 4.6) şi că, la căderea greutăţii, o cantitate de căldură dq' este transferată rezervorului. Cu cât cantitatea de căldură transferată rezervorului este mai

mare, cu atât mişcarea termică stimulată în el este mai mare, şi deci este mai mare dispersia de energie care are loc. Acest raţionament sugerează că se poate scrie:

$$dS' \propto dq'$$

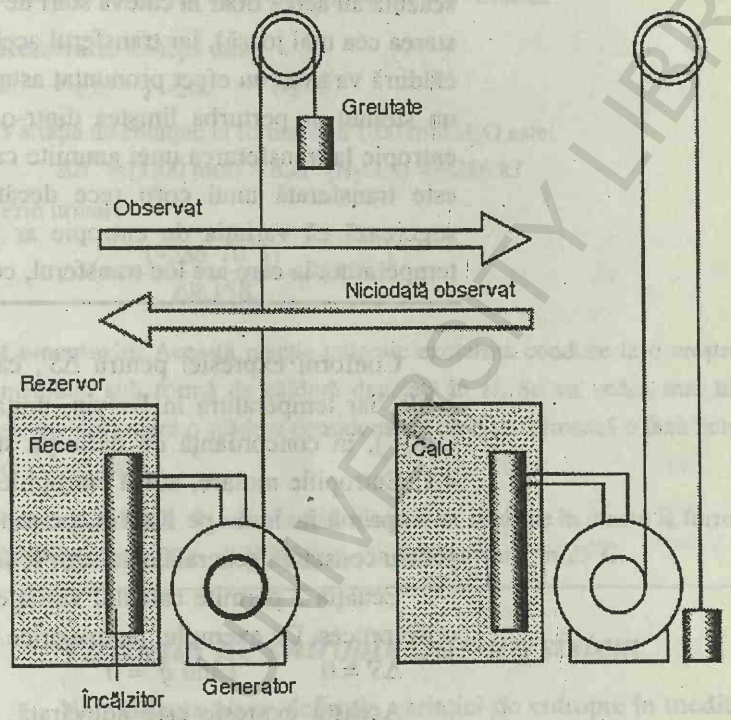


Fig. 4.6. Un proces spontan fundamental este reprezentat printr-o greutate care cade şi un rezervor termic. Energia potenţială a greutăţii este transferată în mişcarea termică a rezervorului, procesul invers nefiind niciodată spontan. Notăm că un rezervor este o baie practic infinită, iar temperatura sa rămâne constantă oricât de multă energie s-ar transfera sub formă de căldură.

Întrucât enegia are o tendinţă spontană de a trece sub formă de căldură de la un corp cald la unul rece, rezultă că o anumită cantitate de energie stocată la o temperatură mai mare are o entropie mai mică decât aceeaşi cantitate de energie stocată la o temperatură mai mică. Prin urmare, când o energie dq' este transferată unui corp la o temperatură scăzută, atunci variaţia de entropie va fi mai mare decât dacă ea ar fi fost transferată la o temperatură ridicată. Cel mai simplu mod de a ţine seama de această dependenţă de temperatură este scriind:

$$dS' = \frac{dq'}{T'} \qquad (2a)$$

unde T' este temperatura mediului. Pentru o transformare finită (cu rezervorul la o temperatură constantă):

$$\Delta S' = \frac{q'}{T'} \qquad (2b)$$

Prin urmare, variaţii mari de entropie au loc când o cantitate mare de mişcare termică este generată la o temperatură scăzută.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 4.2

Moleculele dintr-un sistem aflat la o temperatură ridicată sunt puternic dezorganizate, atât în ceea ce priveşte poziţia lor, cât şi a modului de ocupare

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

a stărilor de energie de translaţie, rotaţie şi vibraţie accesibile. Un mic transfer suplimentar de energie va conduce la o dezordine suplimentară relativ mică (tot aşa cum un strănut ar fi cu greu sesizat pe o stradă aglomerată). În schimb, moleculele dintr-un sistem situat la temperatură scăzută au acces doar la câteva stări de energie (la $T = 0$ este accesibilă numai starea cea mai joasă), iar transferul aceleiaşi cantităţi de energie sub formă de căldură va avea un efect pronunţat asupra gradului de dezordine (tot aşa cum un strănut ar perturba liniştea dintr-o bibliotecă). Prin urmare, variaţia de entropie la transferarea unei anumite cantităţi de căldură va fi mai mare dacă este transferată unui corp rece decât unui corp cald. Acest raţionament sugerează că variaţia de entropie ar trebui să fie invers proporţională cu temperatura la care are loc transferul, conform ecuaţiei 2.

Conform expresiei pentru $\Delta S'$, când căldura transferată se exprimă în Joule, iar temperatura în Kelvin, unitatea de entropie este Joule pe Kelvin (J/K^{-1}), în concordanţă cu definiţia statistică din *Interpretarea moleculară* 4.1. Entropiile molare, adică entropiile pe unitatea de cantitate de substanţă, se exprimă în Joule pe Kelvin, pe mol ($JK^{-1}mol^{-1}$), aceleaşi unităţi ca cele pentru constanta generală a gazelor R şi capacitatea calorică molară.

Ecuaţia 2 permite calculul variaţiei de entropie în mediu, care însoţeşte orice proces. De exemplu, pentru orice transformare adiabatică:

$\Delta S' = 0$ când $q' = 0$

Această expresie este adevărată, indiferent de modul în care are loc transformarea, reversibil sau ireversibil, atâta timp cât nu s-au format puncte locale fierbinţi în mediu. Adică este valabilă atâta timp cât mediul rămâne în echilibru intern. Dacă se formează puncte fierbinţi, atunci energia localizată se poate dispersa spontan treptat şi deci se generează entropie.

Dacă o reacţie chimică are loc într-un sistem în echilibru termic cu mediul (astfel ca $T' = T$), cu o variaţie de entalpie ΔH, căldura care trece în mediu la presiune constantă este $q' = -\Delta H$. Rezultă că variaţia de entropie a mediului este:

$$\Delta S' = -\frac{\Delta H}{T} \qquad (3)$$

O reacţie puternic exotermă (pentru care $\Delta H < 0$) generează o mare cantitate de entropie în mediu, mai ales dacă ea se desfăşoară la temperatură scăzută. O reacţie endotermă *reduce* entropia mediului în timp ce energia pleacă din el şi intră în sistem. Se va vedea mai departe că relaţia dintre variaţiile de entropie în mediu şi entalpia de reacţie joacă un rol esenţial în determinarea sensului transformărilor chimice spontane.

Exemplul 4.1. *Calcularea variaţiei de entropie în mediu*

Să se calculeze variaţia de entropie la formarea a 1,00 mol H_2O (l) din elementele sale aflate în stare standard la 298,15 K.

Metoda. Pentru calculul variaţiei de entropie *din mediu*, pe baza ecuaţiei 3, trebuie cunoscută variaţia de entalpie ce însoţeşte reacţia. Aceasta se obţine uşor din entalpia standard de formare a apei, după cum s-a explicat în §2.6; datele se găsesc în tabelul 2.12 şi în secţiunea de date din volumul de *Probleme*.

Rezolvare. Reacţia este:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

Variaţia de entalpie la formarea a 1,00 mol H_2O este:

$$\Delta H^\ominus = (1{,}00\ \text{mol}) \times \Delta_f H^\ominus\,(H_2O, l) = -286\ \text{kJ}$$

Prin urmare:

$$\Delta S' = -\frac{(-286 \cdot 10^3\,\text{J})}{298{,}15\,\text{K}} = 959\,\text{JK}^{-1}$$

Comentariu. Această reacţie puternic exotermă conduce la o creştere de entropie a mediului sub formă de căldură degajată în el. Se va vedea mai târziu că entropia sistemului suferă o scădere considerabilă când se formează o fază lichidă (condensată) din două gaze.

Exerciţiul E 4.1. Să se calculeze variaţia de entropie în mediu la formarea a 1,00 mol $N_2O_4(g)$ din 2,00 moli $NO_2(g)$ în condiţii standard, la 25°C. [$-192\ \text{JK}^{-1}$]

Variaţia de entropie într-un sistem

Vom adapta acum definiţia variaţiei de entropie în mediu, pentru a găsi o expresie pentru variaţia de entropie a sistemului însuşi. Metoda pe care o vom adopta este de a folosi mediul, pentru a readuce sistemul la starea sa iniţială pe cale *reversibilă*, adică fără generare de entropie. Se va analiza apoi mediul pentru a aprecia câtă entropie a fost transferată în proces. Se va stabili temperatura mediului egală cu aceea a sistemului (adică, $T' = T$) astfel ca ele să fie în echilibru termic, iar transferul de căldură să fie reversibil.

Fie dS variaţia iniţială de entropie a sistemului în timpul procesului studiat (aceasta este chiar variaţia pe care vrem să o măsurăm). Procesul nu trebuie să fie reversibil, dar presupunem că se poate găsi un drum care leagă aceleaşi stări, iniţială şi finală, şi care este reversibil. De exemplu, transformarea poate fi dilatarea izotermă ireversibilă a unui gaz cu un volum dV, caz în care drumul reversibil va fi dilatarea izotermă reversibilă a gazului la aceeaşi variaţie de volum. În fiecare caz se obţine aceeaşi variaţie de entropie a sistemului, întrucât (aşa cum se va demonstra mai târziu) S este o funcţie de stare, dar energia absorbită sub formă de căldură, dq în general şi dq_{rev} pentru un drum reversibil, poate fi diferită.

Să presupunem acum că sistemul este readus reversibil la starea sa iniţială. Entropia sa variază cu –dS (pentru că entropia este o funcţie de stare şi valoarea sa trebuie să revină la valoarea iniţială dacă se ajunge din nou la starea iniţială). Energia ce trebuie furnizată sub formă de căldură este cu semn schimbat faţă de etapa directă şi deci este egală cu $-dq_{rev}$. Întrucât această energie provine din mediu, el suferă o variaţie de energie $dq' = dq_{rev}$,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

astfel că variaţia sa de entropie va fi $dS' = dq_{rev}/T$. Cu toate acestea, variaţia totală de entropie a întregului sistem izolat în timpul procesului este zero (pentru că el este readus reversibil). Prin urmare:

$$-dS + \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

din care rezultă că:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \tag{4a}$$

Pentru o transformare finită, variaţia de energie este suma (integrala) variaţiilor elementare:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \tag{4b}$$

Adică, variaţia de entropie a unui sistem, când evoluează între două stări specificate, poate fi determinată prin găsirea căldurii necesare pentru a-l conduce pe un drum *reversibil* între aceste două stări.

Exemplul 4.2. *Calcularea variaţiei de entropie în timpul dilatării reversibile a unui gaz perfect*

Să se calculeze variaţia de entropie a unei probe de gaz perfect când aceasta se dilată izoterm de la volumul V_i la volumul V_f.

Metoda. Întrucât entropia este o funcţie de stare, se poate folosi ec. 4b pentru a calcula variaţia de entropie chiar dacă nu s-a precizat dacă dilatarea este reversibilă: variaţia de entropie a sistemului este aceeaşi în fiecare caz. Ecuaţia ne permite să găsim căldura absorbită pe cale reversibilă între starea iniţială şi starea finală. O simplificare este că dilatarea este izotermă; deci, odată cunoscută căldura furnizată în timpul procesului, o putem împărţi la temperatura constantă la care are loc transferul de căldură. Astfel de transformări de căldură în timpul dilatării reversibile s-au calculat în §2.3, în particular, cu ec. 2.12.

Rezolvare. Întrucât temperatura este constantă:

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int_i^f dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

Calculele din §2.3 au condus pentru dilatarea izotermă reversibilă a unui gaz la:

$$\Delta U = 0, \qquad q_{rev} = -w_{rev} \qquad q_{rev} = nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Prin urmare, variaţia de entropie care însoţeşte această transformare de stare este:

$$\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Comentariu. Ca ilustrare a acestei formule, când un gaz perfect îşi dublează volumul, la orice temperatură:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta S = (1{,}00\ \text{mol}) \times (8{,}3145\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times \ln 2 = +5{,}76\ \text{JK}^{-1}$$

Exerciţiul E 4.2. Să se calculeze variaţia de entropie când presiunea unui gaz perfect variază izoterm de la p_i la p_f, [$\Delta S = nRT\ln(p_i/p_f)$]

INTERPRETARE MOLECULARĂ 4.2

Calculul din exemplul 4.2 arată că entropia unui gaz perfect variază cu:

$$\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

când se dilată izoterm de la V_i la V_f . Creşterea de entropie a unui gaz cu volumul probei provine din faptul că la creşterea volumului, un număr mai mare de stări devin accesibile pentru moleculele gazului.

O aproximare simplificată a calculului variaţiei de entropie care însoţeşte dilatarea izotermă a unui gaz este să se presupună că moleculele ocupă un volum mic v şi deci, numărul de locuri în care se poate situa o moleculă, dacă volumul vasului este V, va fi: V/v. Întrucât în probă există N molecule, numărul total de moduri de distribuţie a moleculelor este $W = (V/v)^N$. Prin urmare, dacă volumul sistemului variază de la V_i la V_f, variaţia de entropie este:

$$\Delta S = k\ln\left(\frac{V_f}{v}\right)^N - k\ln\left(\frac{V_i}{v}\right)^N$$

$$= Nk\ln\left(\frac{V_f}{v}\right) - Nk\ln\left(\frac{V_i}{v}\right) = Nk\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Această expresie este identică cu aceea dedusă termodinamic în exemplul 4.2, întrucât $N = nN_A$ şi $R = N_A k$. În concordanţă cu concluzia din exemplul 4.2 se observă că la dublarea izotermă a volumului, variaţia de entropie este $Nk\ln 2$.

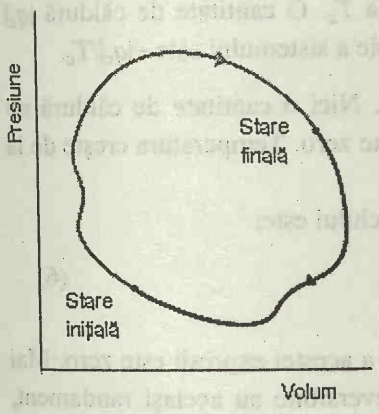


Fig. 4.7. Într-un ciclu termodinamic, variaţia totală a unei funcţii de stare (de la starea iniţială la starea finală şi înapoi la starea iniţială) este zero.

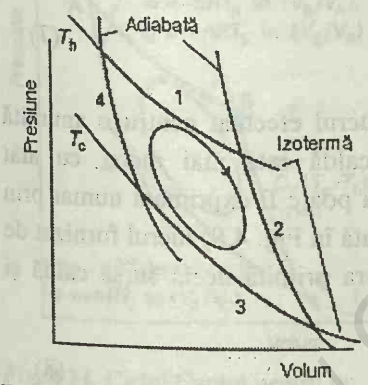


Fig. 4.8. Structura de bază a unui ciclu Carnot. Etapa 1 este o dilatare izotermă reversibilă, la temperatura T_h. Etapa 2 este o dilatare adiabatică reversibilă, în care temperatura scade de la T_h la T_c. Etapa 3 este o comprimare izotermă reversibilă la temperatura T_c, urmată de o comprimare adiabatică reversibilă, care readuce sistemul la starea iniţială.

Entropia ca o funcţie de stare

Entropia unui sistem este o funcţie de stare. Pentru a verifica această afirmaţie, trebuie să arătăm că integrala din dS, exprimată în ecuaţia 4b, este independentă de drum. În acest scop, este suficient să arătăm că integrala din ec. 4a pe un ciclu arbitrar ales este zero, pentru că aceasta garantează că entropia este aceeaşi în starea iniţială şi finală a sistemului, independent de drumul dintre ele (Fig. 4.7). Adică trebuie să arătăm că:

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \qquad (5)$$

unde simbolul $\oint$ desemnează integrarea pe un ciclu închis.

Pentru a verifica ecuaţia 5, considerăm mai întâi cazul special al unui **ciclu Carnot**, prezentat în Fig. 4.8. Un ciclu Carnot, denumit astfel după

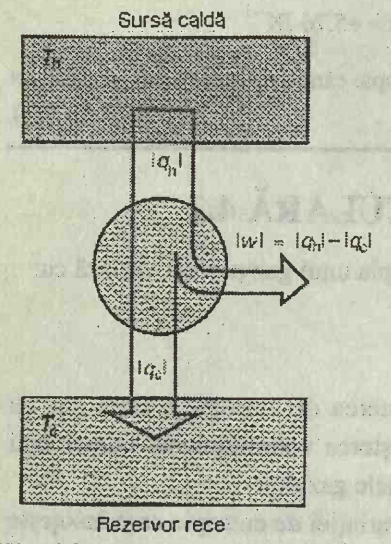


Fig. 4.9. Fundamentarea termodinamică a maşinilor termice. Dacă o cantitate de energie $|q_h|$ este extrasă de la un rezervor cald, entropia scade cu $|q_h|/T_h$, iar dacă o cantitate $|q_c|$ se adaugă unui rezervor rece, entropia creşte cu $|q_c|/T_c$. Atâta timp cât $T_c < T_h$ variaţia totală de entropie poate fi încă pozitivă, chiar dacă energia cedată rezervorului rece este în cantitate mai mică decât energia preluată de la rezervorul cald. Diferenţa $|q_h| - |q_c|$ poate fi extrasă ca lucru, întregul proces fiind spontan.

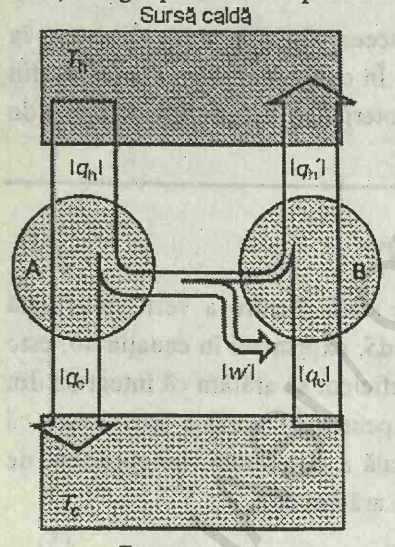


Fig. 4.10. Demonstrarea echivalenţei randamentelor tuturor maşinilor termice reversibile care funcţionează între aceleaşi rezervoare termice se bazează pe transferul de energie reprezentat în această diagramă (vezi în text explicaţia).

inginerul francez Sadi Carnot, constă din patru etape reversibile:

Etapa 1. Dilatare izotermă reversibilă la T_h; variaţia de entropie a sistemului este $+|q_h|/T_h$, unde $|q_h|$ este căldura preluată de la sursa caldă.

Etapa 2. Dilatare adiabatică reversibilă. Nici o cantitate de căldură nu părăseşte sistemul, deci variaţia sa de entropie este zero. În cursul acestei dilatări, temperatura scade de la T_h la T_c, temperatura sursei reci.

Etapa 3. Comprimare izotermă reversibilă la T_c. O cantitate de căldură $|q_c|$ este cedată sursei reci, deci variaţia de entropie a sistemului este $-|q_c|/T_c$.

Etapa 4. Comprimare adiabatică reversibilă. Nici o cantitate de căldură nu intră în sistem, deci variaţia sa de entropie este zero. Temperatura creşte de la T_c la T_h.

Variaţia totală de entropie de-a lungul ciclului este:

$$\oint dS = \frac{|q_h|}{T_h} - \frac{|q_c|}{T_c} \tag{6}$$

Se va demonstra acum că partea dreaptă a acestei expresii este zero. Mai întâi vom arăta că toate maşinile termice reversibile au acelaşi randament, indiferent care este substanţa de lucru: această etapă va furniza o relaţie între q_h şi q_c. Vom calcula apoi randamentul unei maşini termice, care lucrează cu un gaz perfect şi care va conduce la o relaţie între schimburile de căldură şi temperaturile celor două rezervoare: cald şi rece.

Prin **randamentul** ε al unei maşini termice se înţelege:

$$\varepsilon = \frac{\text{lucrul efectuat}}{\text{căldura absorbită}} = \frac{|w|}{|q_h|} \tag{7}$$

Această definiţie pesupune că, cu cât lucrul efectuat pentru o anumită cantitate de căldură primită de la sursa caldă este mai mare, cu atât randamentul maşinii este mai mare. Definiţia poate fi exprimată numai prin căldurile transferate, întrucât (după cum se arată în Fig. 4.9) lucrul furnizat de o maşină termică este diferenţa dintre căldura primită de la sursa caldă şi căldura cedată sursei reci:

$$\varepsilon = \frac{|q_h| - |q_c|}{|q_h|} = 1 - \frac{|q_c|}{|q_h|} \tag{8}$$

Deşi în cele ce urmează vom considera un gaz perfect ca substanţă de lucru în ciclul Carnot, din principiul al doilea al termodinamicii (vezi *Justificarea* de mai jos) rezultă că *toate maşinile termice reversibile au acelaşi randament, indiferent de construcţia lor.* Prin urmare, concluziile rezultate sunt relevante pentru un sistem de orice compoziţie.

JUSTIFICARE

Presupunem că două maşini termice reversibile sunt cuplate împreună şi funcţionează între aceleaşi două rezervoare (Fig. 4.10). Substanţele de lucru

şi detaliile de construcţie ale celor două maşini sunt cu totul arbitrare, singura restricţie fiind că ele sunt reversibile. Presupunem iniţial că maşina A este mai eficientă decât maşina B, astfel că se poate alege un set de condiţii ca maşina B să extragă căldura $|q_c|$ de la rezervorul rece şi să stocheze o parte din cantitatea de căldură la rezervorul cald. Dar, întrucât maşina A este mai eficientă decât maşina B, nu este necesar pentru acest proces tot lucrul pe care-l produce, iar diferenţa poate fi folosită în alte scopuri. Rezultatul net este că rezervorul rece este neschimbat, lucrul a fost efectuat, iar rezervorul cald a pierdut o anumită cantitate de energie. Acest rezultat este compatibil cu principiul întâi al termodinamicii (energia nu a fost creată sau distrusă; o parte din căldură a fost convertită în lucru), dar este contrar formulării Kelvin a principiului al doilea, întrucât o parte din căldură s-a transformat direct în lucru. (În termeni moleculari, mişcarea termică dezordonată a rezervorului cald a fost convertită în mişcare ordonată, caracteristică lucrului). Pentru că această concluzie este contrară experienţei, ipoteza iniţială că maşinile A şi B pot avea randamente diferite trebuie să fie falsă. Prin urmare, principiul al doilea impune ca toate maşinile termice care funcţionează reversibil între surse cu aceleaşi temperaturi au aceleaşi randamente.

Se va arăta acum că randamentul unei maşini termice reversibile în care substanţa de lucru este un gaz pefect este dat de expresia:

$$\varepsilon_{rev} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \qquad (9)_r$$

Această expresie se numeşte **randamentul Carnot** al unei maşini termice. Deşi va fi dedus pentru un gaz perfect, întrucât toate maşinile termice reversibile au acelaşi randament, el se aplică la orice substanţă, atâta timp cât maşina funcţionează reversibil.

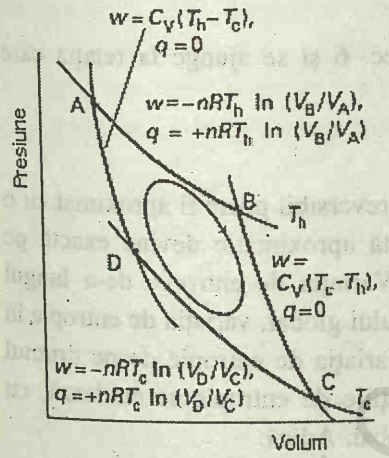


Fig. 4.11. Ciclul Carnot pentru un gaz perfect. Toate etapele sunt reversibile termodinamic. De la A la B este o dilatare izotermă la temperatura T_h; de la B la C - o dilatare adiabatică cu scăderea temperaturii la T_c. De la C la D este o comprimare izotermă la T_c. De la D la A este o comprimare adiabatică, ce creşte temperatura din nou la T_h. Sunt indicate lucrul efectuat şi căldura transferată în fiecare etapă.

JUSTIFICARE

Lucrul efectuat şi căldura transferată în fiecare etapă a unui ciclu Carnot, în care substanţa de lucru este un gaz perfect pot fi luate din tabelul 3.3, iar expresiile rezultate se dau în Fig. 4.11. Lucrul efectuat de un sistem, la parcurgerea unui ciclu este suma lucrului efectuat în fiecare etapă:

$$w = -nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + C_V(T_c - T_h) - nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) + C_V(T_h - T_c)$$

$$= -nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

(Etapele adiabatice se compensează). Energia furnizată sistemului sub formă de căldură de către sursa caldă este:

$$q_h = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Expresia rezultată pentru $|w|/|q_h|$ se simplifică folosind relaţia dintre temperatura şi volumul din procesele adiabatice reversibile (§3.5):

$$V_A T_h^c = V_D T_c^c \text{ şi } V_C T_c^c = V_B T_h^c$$

Înmulţind cele două expresii se obţine:

$$V_A V_C T_h^c T_c^c = V_B V_D T_h^c T_c^c$$

care se simplifică la:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

În consecinţă, lucrul efectuat asupra sistemului este:

$$w = -nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nRT_c \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = -nR(T_h - T_c)\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Împărţind la expresia pentru q_h rezultă:

$$\varepsilon_{rev} = \left(\frac{|w|}{|q_h|}\right)_{rev} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

care se rearanjează la ec. 9.

Egalând ecuaţiile 8 şi 9 se obţine:

$$\frac{|q_c|}{|q_h|} = \frac{T_c}{T_h} \quad \text{sau} \quad \frac{|q_c|}{T_c} = \frac{|q_h|}{T_h}$$

Se substituie apoi această relaţie în ec. 6 şi se ajunge la relaţia care trebuia demonstrată:

$$\oint dS = 0$$

În cele din urmă, notăm că orice ciclu reversibil poate fi aproximat cu o serie de cicluri Carnot (Fig. 4.12). Această aproximaţie devine exactă pe măsură ce ciclurile devin infinitezimale. Variaţia de entropie de-a lungul tuturor ciclurilor este zero. În interiorul ciclului global, variaţia de entropie în lungul oricărui drum este compensată de variaţia de entropie de pe drumul ciclului învecinat. Prin urmare, toate variaţiile de entropie se anulează, cu excepţia acelora de la perimetrul ciclului global. Adică:

$$\sum_{\text{toate}} \frac{q_{rev}}{T} = \sum_{\text{perimetru}} \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

La limită, pentru cicluri infinit mici, laturile neanulate ale ciclurilor Carnot corespund exact cu ciclul global, iar suma devine o integrală. Rezultă atunci că:

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

Acest rezultat trebuia demonstrat şi el arată că dS este o diferenţială exactă şi prin urmare S este o funcţie de stare.

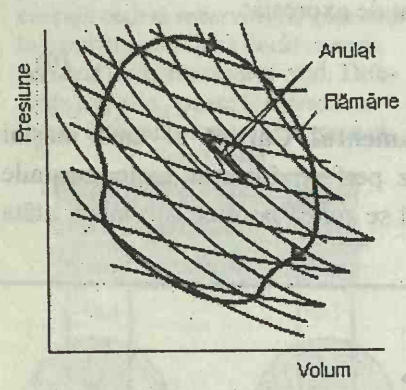


Fig. 4.12. Un ciclu general poate fi împărţit în cicluri Carnot. Suprapunerea este exactă la limită, pentru cicluri infinit de mici. Drumurile se compensează reciproc în interiorul ciclului, dar rămân necompensate la perimetru, cu o aproximare cu atât mai bună a ciclului real, cu cât numărul de cicluri Carnot creşte. Întrucât variaţia de entropie pe fiecare ciclu Carnot individual este zero, şi integrala entropiei de-a lungul perimetrului este zero.

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY CENTRAL

4.3. Entropia transformărilor ireversibile

Considerăm un sistem în contact termic şi mecanic cu mediul său înconjurător, aflat la aceeaşi temperatură. Sistemul şi mediul nu sunt neapărat în echilibru mecanic (de exemplu, un gaz ar putea avea o presiune mai mare decât mediul). Orice transformare este însoţită de o variaţie de entropie dS a sistemului şi dS' a mediului. În general, entropia totală a sistemului şi a mediului vor creşte când are loc un proces în sistem, întrucât procesul ar putea fi ireversibil:

$$dS + dS' \geq 0, \qquad \text{sau } dS \geq -dS'$$

(Egalitatea se aplică dacă procesul este reversibil). Întrucât $dS' = -dq/T$, unde dq este căldura furnizată sistemului în timpul procesului, rezultă că, pentru orice transformare:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \tag{10}$$

Această expresie este **inegalitatea lui Clausius.** Vom folosi acum acest rezultat pentru a arăta că entropia creşte într-adevăr în două cazuri menţionate în introducerea acestui capitol: dilatarea liberă a unui gaz perfect şi răcirea unui corp cald.

Dilatarea spontană

Considerăm, mai întâi, un sistem care suferă o transformare adiabatică ireversibilă. Atunci, $dq = 0$ şi, din inegalitatea lui Clausius, $dS > 0$. Adică, pentru acest tip de transformare spontană, entropia sistemului a crescut. (Vom considera imediat şi entropia mediului). Să considerăm acum o dilatare izotermă ireversibilă. În capitolul 3 s-a arătat că, la dilatarea izotermă a gazului perfect, energia sa internă rămâne constantă. Prin urmare, conform principiului întâi:

$$dU = dq + dw = 0 \text{ şi deci } dq = -dw$$

Dacă gazul se dilată liber, în vid, el nu efectuează nici un lucru şi $dw = 0$, ceea ce implică şi că $dq = 0$. Prin urmare, conform inegalităţii lui Clausius, $dS > 0$.

Să considerăm acum mediul. În ambele cazuri $dq = 0$ şi deci nu s-a transferat căldură în mediu. Întrucât ecuaţia 2 ne dă variaţia de entropie a mediului, indiferent cum s-ar produce transformarea (atâta timp cât mediul rămâne în echilibru termic), pentru ambele tipuri de transformare $dS' = 0$. Variaţia totală de entropie este suma variaţiilor din sistem şi mediu. Întrucât $dS > 0$ şi $dS' = 0$ în ambele cazuri, vom conchide că pentru dilatarea adiabatică ireversibilă şi dilatarea liberă izotermă a unui gaz perfect $dS_{tot} > 0$. Deci, procesele sunt spontane.

Răcirea spontană

Considerăm un transfer de energie sub formă de căldură dq de la un

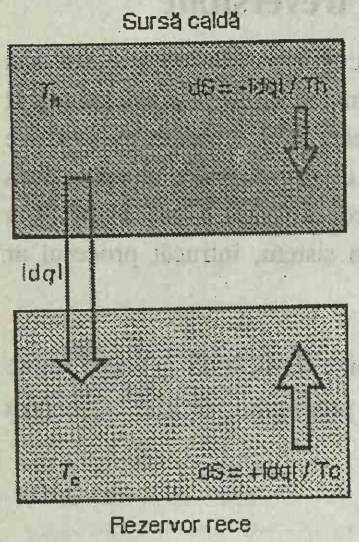


Fig. 4.13. Când energia părăseşte un rezervor cald, sub formă de căldură, entropia rezervorului scade. Când aceeaşi cantitate de enrgie intră în rezervorul rece, entropia creşte cu o cantitate mai mare. Deci, în total există o creştere de entropie şi procesul este spontan. Variaţiile relative de entropie sunt indicate prin dimensiunile săgeţilor.

sistem - sursa caldă - aflat la o temperatură T_h, către alt sistem - sursa rece - la o temperatură T_c (Fig. 4.13). Când $|dq|$ părăseşte sursa caldă, entropia sursei variază cu $-|dq|/T_h$ (o scădere). Când $|dq|$ intră în rezervorul rece entropia sa variază cu $+|dq|/T_c$ (o creştere). Variaţia totală de entropie este prin urmare:

$$dS_{tot} = \frac{|dq|}{T_c} - \frac{|dq|}{T_h} = \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h}\right) \times |dq|$$

care este pozitivă (întrucât $T_h \geq T_c$). Deci, răcirea (transferul de căldură de la cald la rece) este spontană, după cum ştim din experienţă. Când temperaturile celor două sisteme sunt egale, $dS_{tot} = 0$: cele două sisteme sunt atunci în echilibru termic.

4.4. Variaţii de entropie în procese specifice

Se va arăta acum cum se calculează variaţia de entropie într-o serie de procese simple.

Entropia tranziţiei de fază la temperatura de tranziţie

Întrucât are loc o variaţie în gradul de ordine moleculară la îngheţarea sau fierberea unei substanţe, este de aşteptat ca tranziţia de fază să fie însoţită de o variaţie de entropie. De exemplu, la vaporizarea unei substanţe, o fază condensată, compactă se transformă într-un gaz puternic dispersat. Entropia unei substanţe solide creşte la topirea sa într-un lichid, şi de asemenea creşte când faza lichidă trece în gaz.

Considerăm un sistem şi mediul său, la temperatura de tranziţie T_{tr}, temperatura la care cele două faze sunt în echilibru la presiunea de 1 atm. Această temperatură este 0°C (273 K) pentru gheaţă în echilibru cu apa lichidă la 1 atm şi 100°C (373 K) pentru apa în echilibru cu vaporii săi la 1 atm. La temperatura de tranziţie orice transfer de căldură între sistem şi mediu este reversibil, întrucât cele două faze din sistem sunt în echilibru. Întrucât la presiune constantă $q = \Delta_{tr}H$, variaţia de entropie a sistemului este:

$$\Delta S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}} \qquad (11)$$

Dacă tranziţia de fază este exotermă ($\Delta_{tr}H < 0$, ca la solidificare sau condensare), atunci variaţia de entropie este negativă. Această scădere de entropie este compatibilă cu un sistem care devine mai ordonat când se formează un solid dintr-un lichid. Dacă tranziţia este endotermă ($\Delta_{tr}H > 0$, ca la topire), atunci variaţia de entropie este pozitivă, ceea ce corespunde unui sistem ce devine mai dezordonat. Topirea şi vaporizarea sunt procese endoterme şi deci ambele sunt însoţite de o creştere în entropia sistemului. Această creştere corespunde faptului că lichidele sunt mai dezordonate decât solidele şi gazele sunt mai dezordonate decât lichidele. Câteva entropii molare de tranziţie, experimentale sunt trecute în tabelul 4.1.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR

Tabelul 4.1. Entropia standard (şi temperatura) pentru tranziţii de fază la 1 atm, $\Delta_{tr}S^{\theta}$ / (J K^{-1} mol^{-1})

	Topire (la T_f)	Vaporizare (la T_f)
Argon, Ar	14,2 (83,8 K)	74,5 (87,3 K)
Benzen, C_6H_6	38,0 (279 K)	87,2 (353 K)
Apa, H_2O	22,0 (273,15 K)	109,0 (373,15 K)
Heliu, He	4,8 (1,8 K şi 30 bar)	19,9(4,22 K)

În tabelul 4.2 se dau mai în detaliu entalpiile de vaporizare ale unor lichide şi punctele lor de fierbere. O trăsătură interesantă a datelor este că o serie de lichide au aproximativ aceeaşi entropie molară standard de vaporizare (de cca. 85 JK^{-1}mol^{-1}): această observaţie empirică se numeşte **regula lui Trouton.**

Tabelul 4.2. Entropii molare standard de vaporizare ale unor lichide

	$\Delta_{vap}H^{\theta}$/(kJmol^{-1})	θ_f/°C	$\Delta_{vap}S^{\theta}$/(JK^{-1}mol^{-1})
Benzen	+30,8	80,1	+87,2
Tetraclorură de carbon	+30,00	76,1	+85,9
Ciclohexan	+30,1	80,7	+85,1
Hidrogen sulfurat	+18,7	– 60,4	+87,9
Metan	+8,18	–161,5	+73,2
Apă	+40,7	100,0	+109,1

INTERPRETARE MOLECULARĂ 4.4

Explicaţia regulii lui Trouton constă în faptul că, practic, aceeaşi cantitate de dezordine se produce la evaporarea oricărui lichid pentru a se obţine un gaz. Lichidele care manifestă abateri semnificative de la regula lui Trouton prezintă o aranjare parţial ordonată a moleculelor. În astfel de cazuri, la evaporare are loc o variaţie mai mare a dezordinii. Un exemplu este apa, a cărei variaţie mare în entropia de vaporizare reflectă prezenţa unei structuri provenite de la asocieri prin legături de hidrogen. Legăturile de hidrogen tind să ordoneze moleculele de lichid şi deci, sunt mai puţin dezordonate decât moleculele de hidrogen sulfurat, de exemplu (care nu este asociat prin legături de hidrogen).

Metanul are o entropie standard de vaporizare anormal de mică (186 JK^{-1}mol^{-1}; entropia N_2 în aceleaşi condiţii este 192 JK^{-1}mol^{-1}). După cum vom vedea în capitolul 19, moleculele cu momente de inerţie mici au stări de rotaţie greu de excitat; ca urmare, doar câteva stări de rotaţie sunt accesibile la temperatura camerei, iar dezordinea asociată cu populaţia stărilor de rotaţie

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este mică. Hidrogenul gazos are entropia mai mică decât CH_4 (131 $JK^{-1}mol^{-1}$), întrucât dezordinea sa rotaţională este mică, dar şi pentru că relativ puţine stări de translaţie sunt accesibile, moleculele de hidrogen fiind prea uşoare.

Exemplul 4.3. *Folosirea regulii lui Trouton*

Să se prevadă entalpia molară standard de vaporizare a bromului, ştiind că fierbe la 59,2°C.

Metoda. Trebuie să analizăm dacă există vreo organizare structurală anormală în fază gazoasă. Dacă nu, se poate folosi regula lui Trouton în forma:

$$\Delta_{vap}H^{\theta} = T_f \times 85\ JK^{-1}mol^{-1}$$

Rezolvare. În bromul lichid nu există legături de hidrogen, iar Br_2 este o moleculă grea şi deci este puţin probabil să aibă o comportare anormală în fază gazoasă, deci se poate folosi regula lui Trouton. Substituirea datelor conduce la:

$$\Delta_{vap}H^{\theta} = (332{,}4\ K) \times 85\ JK^{-1}mol^{-1} = +28 kJmol^{-1}.$$

Comentariu. Valoarea experimentală este $+29{,}45\ kJmol^{-1}$.

Exerciţiul E 4.3. Să se prevadă entalpia de vaporizare a etanului la punctul său de fierbere, –88,6°C. [$+16\ kJmol^{-1}$]

Dilatarea unui gaz perfect

În exemplul 4.2 s-a stabilit că variaţia de entropie la dilatarea unui gaz perfect este:

$$\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \qquad (12)^{o}$$

Întrucât S este o funcţie de stare şi este independentă de drum, această expresie se aplică indiferent dacă transformarea de stare este reversibilă sau ireversibilă. Dacă transformarea este reversibilă, atunci variaţia de entropie în mediu (care este în echilibru termic şi mecanic cu sistemul) trebuie să fie astfel ca $\Delta S_{tot} = 0$. Prin urmare, în acest caz, variaţia de entropie în mediu este:

$$\Delta S' = -nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Dar, pentru dilatarea liberă sau aceea ireversibilă, dacă nu se efectuează nici un lucru ($w = 0$) şi dacă temperatura rămâne constantă (implicând $\Delta U = 0$), atunci nu există nici un transfer de energie între sistem şi mediu sub formă de căldură ($q = 0$). În consecinţă, entropia mediului nu variază. Entropia sistemului variază cu aceeaşi cantitate ca mai sus (ecuaţia 12, pentru că entropia este o funcţie de stare) şi deci variaţia totală de entropie este:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta S_{\text{tot}} = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Variaţia entropiei cu temperatura

Ecuaţia 4b poate fi folosită pentru calcularea entropiei unui sistem la o temperatură T_f, dacă se cunoaşte entropia la o altă temperatură T_i şi cantitatea de căldură transferată pentru a produce variţia temperaturii de la o valoare la alta:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

De interes deosebit este variaţia de entropie când sistemul se află la presiune constantă (de ex. presiunea atmosferică) în timpul încălzirii. Atunci, din definiţia capacităţii calorice (§2.4):

$$dq_{\text{rev}} = C_p dT$$

dacă sistemul nu efectuează altfel de lucru decât cel de dilatare. În consecinţă, la presiune constantă:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} \qquad (13a)$$

În mod analog, la volum constant:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} \qquad (13b)$$

Aceste expresii ne permit să găsim entropia unei substanţe la orice temperatură, cu condiţia să se ştie capacitatea calorică în domeniul analizat.

Dacă C_p şi C_V sunt independente de temperatură, în intervalul de temperatură de interes, se obţine:

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \qquad (14a)$$

când încălzirea are loc la presiune constantă, şi:

$$S(T_f) = S(T_i) + C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \qquad (14b)$$

când încălzirea are loc la temperatură constantă

Exemplul 4.4. *Calcularea variaţiei de entropie*

Să se calculeze variaţia de entropie când argonul la 25°C şi 1,00 atm aflat într-un recipient cu volumul de 500 cm^3 se dilată la 1000 cm^3 şi simultan se încălzeşte la 100°C.

Metoda. Întrucât S este o funcţie de stare, suntem liberi să alegem drumul cel mai

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

convenabil pornind de la starea inițială dată. Un astfel de drum este dilatarea izotermă reversibilă la volumul final, urmată de încălzirea la volum constant, până la temperatura finală, Variația de entropie în prima etapă este dată de ecuația 12, iar aceea din a doua etapă de ec. 14 b. În fiecare caz trebuie cunoscut n - cantitatea de gaz, care se poate calcula din ecuația de stare a gazelor perfecte și din datele inițiale. Capacitatea calorică la volum constant poate fi obținută din valoarea lui $C_{p,m}$ din tabelul 2.12 și relația $C_{p,m} - C_{V,m} = R$.

Rezolvare. Cantitatea de argon prezentă (din $n = pV/RT$) este de 0,0204 moli. Variația de entropie în prima etapă (dilatarea de la 500 cm^3 la 1000 cm^3 la 298 K) este:

$$\Delta S = nR\ln 2{,}00 = +0{,}118\ JK^{-1}$$

Variația de entropie în treapta a doua, încălzirea de la 298 K la 373 K la volum constant este:

$$\Delta S = (0{,}0204\ mol) \times (12{,}47\ JK^{-1}mol^{-1}) \times \ln(373\ K/298\ K) = +0.057\ JK^{-1}$$

Variația totală de entropie este suma acestor două variații:

$$\Delta S = +0{,}175\ JK^{-1}$$

Exercițiul E4.4. Să se calculeze variația de entropie când aceeași probă inițială se comprimă la 50,0 cm^3 și se răcește la –25 °C. [–0,44 JK^{-1}]

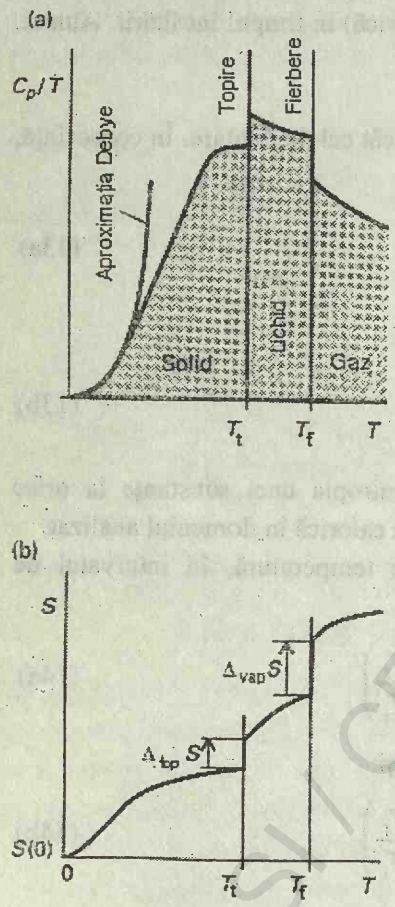


Fig. 4.14. Calcularea entropiei pe baza principiului al treilea, din date de capacități calorice. (a) Variația C_p/T cu temperatura pentru o probă. (b) Entropia, care este egală cu aria de sub curbă până la temperatura corespunzătoare, plus entropia fiecărei tranziții de fază.

Măsurarea entropiei

Entropia unui sistem la o temperatură T poate fi corelată cu entropia sa la $T = 0$ prin măsurarea capacității sale calorice la diferite temperaturi și evaluarea integralei din ecuația 13a. Entropia de tranziție ($\Delta_{tr}H / T_{tr}$) trebuie adăugată pentru fiecare tranziție de fază care are loc între $T = 0$ și temperatura de interes.

De exemplu, dacă o substanță se topește la T_t și fierbe la T_f, atunci entropia sa deasupra temperaturii de fierbere este dată de:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{C_p(\mathrm{s})}{T}\mathrm{d}T + \frac{\Delta_{top}H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p(\mathrm{l})}{T}\mathrm{d}T + \frac{\Delta_{vap}H}{T_f} + \int_{T_f}^{T} \frac{C_p(\mathrm{g})}{T}\mathrm{d}T$$

Toate proprietățile cerute, cu excepția lui $S(0)$, pot fi măsurate calorimetric, iar integralele pot fi evaluate fie grafic, fie prin integrare numerică pe calculator. Procedeul este ilustrat în Fig. 4.14: aria de sub curba C_p/T în funcție de T este integrala cerută. Întrucât $\mathrm{d}T/T = \mathrm{d}\ln T$, un procedeu alternativ este evaluarea ariei de sub curba C_p/T în funcție de $\ln T$. Exemple pentru acest procedeu sunt date în problemele de la sfârșitul capitolului.

O problemă legată de măsurarea entropiei este dificultatea de a măsura capacitățile calorice în apropiere de $T = 0$. Există serioase temeiuri teoretice pentru a presupune că la temperaturi scăzute capacitatea calorică este proporțională cu T^3 (vezi §11.1), iar această dependență este baza **extrapolării Debye**. În această metodă, C_p se măsoară până la temperatura minimă posibilă, iar datele se fitează după o curbă de forma aT^3. Această fitare conduce la valoarea lui a, iar expresia $C_p = aT^3$ se consideră adevărată

până la $T = 0$.

Exemplul 4.5. *Calculul entropiei la temperaturi scăzute*

Capacitatea calorică a unui solid la 10 K este 0,43 $JK^{-1}mol^{-1}$. Care este entropia sa molară la această temperatură ?

Metoda. Întrucât temperatura este atât de joasă, se poate presupune că variaţia capacităţii calorice cu temperatura este conform dependenţei aT^3, caz în care se poate folosi ecuaţia 13 pentru calcularea entropiei la o temperatură T în funcţie de entropia la $T = 0$ şi constanta a. După efectuarea integrării, rezultatul poate fi exprimat prin capacitatea calorică la temperatura T, astfel încât se pot folosi direct datele pentru calculul entropiei.

Rezolvare. Integrala cerută este:

$$S(T) = S(0) + a\int_0^T T^2 dT = S(0) + \tfrac{1}{3}aT^3$$

Dar, întrucât aT^3 este capacitatea calorică la temperatura T,

$$S_m(T) = S_m(0) + \tfrac{1}{3}C_{p,m}(T)$$

din care rezultă că:

$$S_m(10\text{ K}) = S_m(0) + 0{,}14\ JK^{-1}mol^{-1}$$

Comentariu. Întrucât capacitatea calorică este foarte mică la temperaturi scăzute, erorile de la extrapolarea Debye sunt mici.

Exerciţiul 4.5. Pentru metale există şi o contribuţie a electronilor la capacitatea calorică, fiind direct proporţională la temperaturi scăzute. Să se găsească această contribuţie la valoarea entropiei, la temperaturi scăzute. $[S(T) = S(0) + C_n(T)]$

Ca exemplu pentru determinarea entropiei, s-a calculat entropia molară standard a azotului gazos la 25 °C din datele din tabelul următor.

	$S_m^\theta/(JK^{-1}mol^{-1}$
Extrapolare Debye (0 la 10 K)	1.92
Integrare, ec. 13a, de la 10 K la 35,61 K	25,25
Tranziţie de fază (la 35,61 K)	6,43
Integrare, ec. 13a, de la 35,61 K la 63,14 K	23,38
Tranziţie de fază (topire, 63,14 K)	11,42
Integrare, ec. 13a, de la 63,14 K la 77,32 K	11,41
Tranziţie de fază (vaporizare, 77,32 K)	72,13
C_p constant, ec.14, de la 77,32 K la 298,15 K	39,20
Corecţie pentru gaz imperfect[1]	0,92
Total:	192,06

[1] Imperfecţiunile gazelor sunt discutate în § 22.6.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin urmare,

$$S_m^{\theta}(298{,}15\ \mathrm{K}) = S_m(0) + 192{,}06\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$$

În continuare ne vom ocupa de valoarea lui $S(0)$.

4.5. Principiul al treilea al termodinamicii

La $T = 0$ toată mişcarea termică este îngheţată şi într-un cristal pefect, toate particulele sunt dispuse într-o aranjare uniformă, regulată. Absenţa atât a dezordinii spaţiale cât şi a mişcării termice sugerează că astfel de materiale au şi entropia zero. Această concluzie este în acord cu formula lui Boltzmann, întrucât dacă $W = 1$ (un singur mod de aranjare a moleculelor), atunci $S = 0$.

Teorema calorică a lui Nernst

Observaţia termodinamică, conform căreia entropia unui sistem cu molecule în aranjare regulată este zero la zero absolut, este cunoscută ca teorema **calorică a lui Nernst:**

> Variaţia de entropie care însoţeşte orice transformare fizică sau chimică tinde la zero când temperatura tinde la zero:
> $\Delta S \to 0$ când $T \to 0$

De exemplu, entropia de tranziţie între sulful ortorombic S(α) şi sulful monoclinic S(β) poate fi măsurată prin determinarea entalpiei sale ($-402\ \mathrm{Jmol^{-1}}$) la temperatura de tranziţie (369 K):

$$\Delta S_m = S_m(\alpha) - S_m(\beta) = \frac{-402\ \mathrm{Jmol^{-1}}}{369\ \mathrm{K}} = -1{,}09\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$$

Entropiile celor două faze pot fi determinate prin măsurarea capacităţilor calorice de la $T = 0$ până la $T = 369$ K. S-a găsit că:

$$S_m(\alpha) = S_m(\alpha, 0) + 37\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$$
$$S_m(\beta) = S_m(\beta, 0) + 38\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$$

ceea ce implică faptul că la temperatura de tranziţie:

$$\Delta S_m = S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) - 1\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$$

Comparând această valoare cu aceea de mai sus se conchide că:

$$S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) = 0$$

ceea ce este in acord cu teorema.

Din teorema lui Nernst rezultă că, dacă se atribuie arbitrar valoarea zero pentru entropiile elementelor în forma lor de cristal perfect la $T = 0$, atunci şi compuşii perfect cristalini au entropia zero la $T = 0$ (întrucât variaţia de entropie care însoţeşte formarea compuşilor, ca şi entropia tuturor transformărilor la acea temperatură, este zero).

Prin urmare, se poate considera că toate cristalele perfecte au entropia zero la $T = 0$. Această concluzie este rezumată de "Principiul al treilea" al termodinamicii.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

'abelul 4.3 Entropii standard (con-
ɔrm principiului al treilea) la 298 K

	S_m^θ/ ($JK^{-1}mol^{-1}$)
Solide	
Grafit, C(s)	5,7
Diamant, C(s)	2,4
Zaharoză, $C_{12}H_{22}O_{11}$(s)	360,2
Iod, I_2(s)	116,1
Lichide	
Benzen, C_6H_6(l)	173,3
Apă, H_2O(l)	69,9
Mercur, Hg(l)	76,0
Gaze	
Metan, CH_4(g)	186,3
Dioxid de carbon, CO_2(g)	213,7
Hidrogen, H_2(g)	130,7
Heliu, He(g)	126,2
Amoniac, NH_3(g)	192,3

Principiul al treilea: Dacă entropia fiecărui element în starea sa cea mai stabilă la $T = 0$ se ia egală cu zero, atunci orice substanţă are o entropie pozitivă, care la $T = 0$ poate deveni zero şi care devine zero pentru toate substanţele perfect cristaline, inclusiv compuşii.

Notăm că definiţia presupune şi existenţa unei stări pefect necristaline, ca în cazul stării superfluide a He. Trebuie să remarcăm că principiul al treilea nu stabileşte că entropiile *sunt* zero la $T = 0$; el implică mai degrabă că toate materialele pefecte au aceeaşi entropie la acea temperatură. Prin urmare, în cadrul termodinamicii, alegerea valorii comune ca zero este o chestiune de convenţie.

Entropiile principiului al treilea

Se alege $S(0) = 0$ pentru cristalele perfecte. Entropiile raportate pe baza acestei alegeri se numesc **entropii conform principiului al treilea** (şi adesea doar "entropii"). Dacă o substanţă se află în starea standard (conform principiului al treilea) se notează $S^\theta(T)$. O listă de valori la 298 K se dă în tabelul 4.3.

Entropia de reacţie standard $\Delta_r S^\theta$ se defineşte ca diferenţa dintre entropiile produşilor separaţi, puri şi ale reactanţilor separaţi, puri, toate substanţele fiind în stările lor standard la temperatura specificată:

$$\Delta_r S^\theta = \sum_J \nu_J S_m^\theta(J) \qquad (15)$$

(Pentru explicarea relaţiei folosite în această definiţie vezi §2.5 şi 2.6)

Exemplul 4.6. *Calcularea unei entropii de reacţie standard*

Să se calculeze entropia standard a reacţiei $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ la 25°C.

Metoda. Acesta este un exerciţiu de folosire directă a ecuaţiei 15. Entropiile standard sunt trecute în tabelul 4.3 (o listă mai mare se dă în tabelul 2.12 din secţiunea de date din volumul de *Probleme*).

Rezolvare. Ecuaţia 15 ia forma:

$$\Delta_r S^\theta = S_m^\theta(H_2O,l) - \left\{S_m^\theta(H_2,g) + \tfrac{1}{2}\times S_m^\theta(O_2,g)\right\}$$
$$= (69{,}9 - 130{,}7 - \tfrac{1}{2}\times 205{,}0)JK^{-1}mol^{-1} = -163{,}3\ JK^{-1}mol^{-1}$$

Comentariu. Scăderea mare de entropie se datoreşte formării unui lichid compact din două gaze.

Exerciţiul E4.6. Să se calculeze entropia de reacţie standard pentru combustia a 1 mol CH_4(g) la dioxid de carbon şi apă lichidă la 25°C. [$-243\ JK^{-1}mol^{-1}$]

RANDAMENTELE PROCESELOR TERMICE

După cum am văzut, termodinamica a apărut ca rezultat al studiului

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

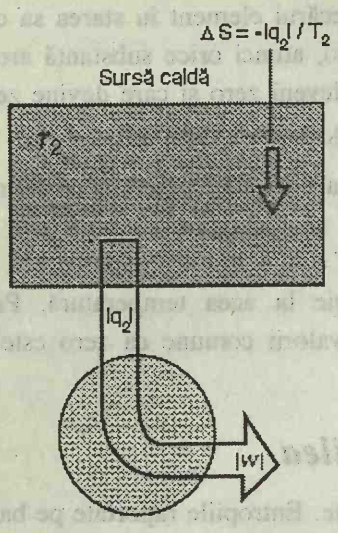


Fig. 4.15. Variaţia de entropie la convertirea totală a căldurii în lucru. La extragerea căldurii de la sursa caldă are loc o scădere de entropie. Prin urmare, procesul total nu este spontan, conform formulării lui Kelvin pentru principiul al doilea.

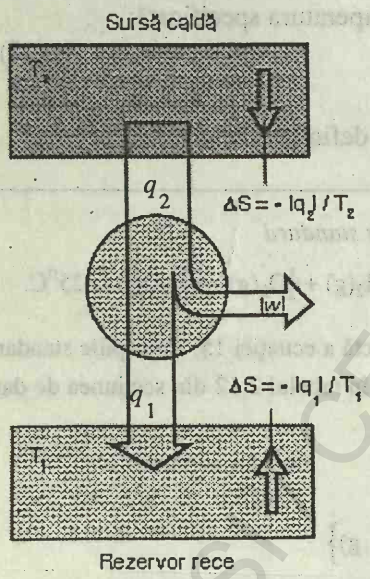


Fig. 4.16. Când căldura părăseşte o sursă caldă, sursa suferă o scădere de entropie. Pentru a realiza o creştere de entropie este necesar să se transfere mai puţină energie sub formă de căldură unui rezervor rece. Diferenţa de energie poate fi extrasă sub formă de lucru. Această diagramă ilustrează transferul de energie.

diverselor căi pentru îmbunătăţirea randamentului **maşinilor termice**. Acestea sunt dispozitive pentru convertirea căldurii în lucru şi includ maşini cu abur, motoare cu combustie internă şi motoare cu reacţie. Deşi aceste prime aplicaţii ale termodinamicii par foarte îndepărtate de chimie, vom vedea că astfel de considerente sunt relevante şi pentru discutarea proceselor chimice, cum sunt folosirea reacţiilor chimice în celule electrochimice pentru a produce curent electric şi biosinteza proteinelor. Ele sunt relevante şi la explicarea posibilităţii de realizare a temperaturilor scăzute.

4.6. Randamentul maşinilor termice

Procesul folosit pentru producerea lucrului într-o maşină termică trebuie să fie spontan (un motor este inutil dacă trebuie acţionat continuu!). Prin urmare, trecerea de energie sub formă de căldură de la sursa caldă la rezervorul rece trebuie să fie însoţită de o creştere totală de entropie. Se poate deci acum stabili echivalenţa dintre formularea lui Kelvin a principiului al doilea şi formularea sa în termeni de entropie. Astfel, dacă o maşină ipotetică extrage căldura $|q|$ de la un rezervor cald, de temperatură T_2 şi o converteşte în întregime în lucru (Fig. 4.15), atunci variaţia de entropie este:

$$\Delta S = -\frac{|q|}{T_2}$$

Această variaţie de entropie este negativă şi deci procesul nu este spontan, conform formulării lui Kelvin.

În prezenţa unui rezervor rece, se poate transfera în el o parte din căldură, iar variaţia totală de energie nu va mai fi negativă. Întrucât îndepărtarea cantităţii de căldură $|q_2|$ de la sursa caldă îi modifică entropia cu $-|q_2|/T_2$, iar transferul cantităţii $|q_1|$ rezervorului rece îi creşte entropia cu $|q_1|/T_1$, variaţia totală de entropie este în general:

$$\Delta S = -\frac{|q_2|}{T_2} + \frac{|q_1|}{T_1}$$

Din această expresie rezultă că ΔS nu este negativ dacă:

$$|q_1| \geq \frac{T_1}{T_2} \times |q_2|$$

Prin urmare, suntem liberi să folosim un dispozitiv, o maşină termică, pentru a extrage diferenţa $|q_2| - |q_1|$ sub formă de lucru, procesul rămânând spontan (Fig. 4.16). Rezultă atunci că lucrul maxim pe care-l poate efectua maşina este:

$$|w_{max}| = |q_2| - |q_{1,min}| = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \times |q_2|$$

Din definiţia randamentului Carnot se poate conchide că randamentul maxim posibil al unei maşini temice este:

$$\varepsilon_{rev} = \frac{|w_{max}|}{|q_2|} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad (16)_r$$

cum s-a stabilit anterior, dar pe altă cale.

Alegerea condiţiilor optime

Ecuaţia 16 are o importanţă economică deosbită întrucât ea arată că un motor nu poate converti căldura în lucru cu un randament de 100% (exceptând $T = 0$). Limita impusă de randamentul Carnot se aplică tuturor motoarelor, indiferent de construcţia lor sau de substanţa de lucru. Aceasta este o limită superioară a randamentului lor de conversie, iar deficienţele tehnologice (ca frecarea) reduc randamentul efectiv al motoarelor reale. Trăsătura sa pozitivă este că indică ce randamente de conversie pot fi realizate:

$\varepsilon_{rev} \to 1$ când $T_1 \to 0$ sau $T_2 \to \infty$

Coborârea temperaturii sursei reci (exemple tipice:lac, râu sau atmosfera) nu este o opţiune practică şi deci motoarele şi turbinele vor funcţiona la temperaturi ridicate. O staţie generatoare tipică folosind abur supraîncălzit la cca. 550°C şi un rezervor rece la 100°C are un randament termodinamic de numai 55%. Restul de 45% de căldură preluată de la sursa caldă este disipată în mediu pentru a asigura o generare suficientă de entropie care să conducă la un proces global spontan. Un motor cu combustie internă operează între cca. 3200 K (temperatura înaltă provenind din arderea combustibilului) şi 1400 K (temperatura din ţeava de eşapament). Randamentul său termodinamic este deci de numai 56%, dar în practică, alte pierderi reduc această valoare ideală la cca. 25%.

Scala termodinamică de temperatură

Analiza randamentului motoarelor termice conduce la definirea unei scale fundamentale de temperatură, independent de substanţa termometrică.

Considerăm un motor care funcţionează reversibil între o sursă caldă la temperatura T_2 şi un rezervor rece la temperatura T; atunci se ştie că:

$$\frac{|q_1|}{|q_2|} = \frac{T}{T_2}$$

Această expresie i-a permis lui Kelvin să definească **scala termodinamică de temperatură** în funcţie de raportul dintre căldura preluată de la sursa caldă şi căldura furnizată rezervorului rece, ambele fiind măsurabile.

Zero pe scala termodinamică a temperaturii se defineşte ca valoarea lui T la care randamentul Carnot devine egal cu 1 şi lucrul efectuat este egal cu cantitatea de căldură furnizată:

$\varepsilon_{rev} = 1$ la $T = 0$

Unitatea dimensională a scalei de temperatură se defineşte prin alegerea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

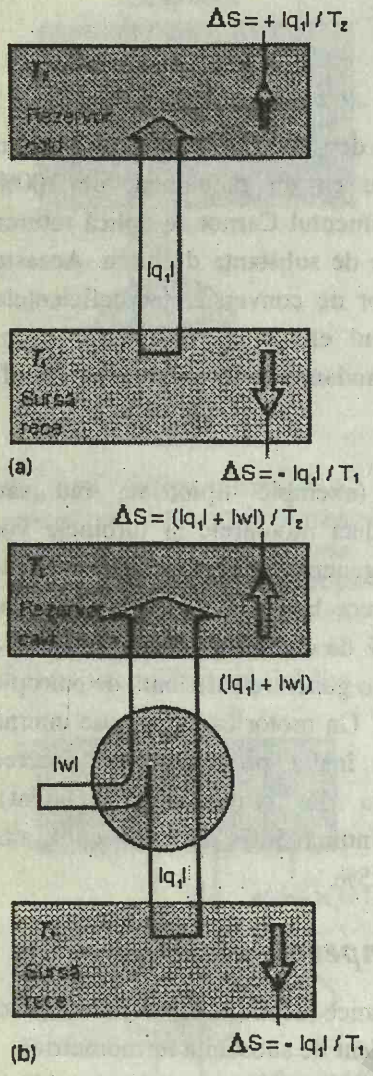


Fig. 4.17. (a) Transferul de energie sub formă de căldură de la o sursă rece la un corp cald nu este spontan. După cum se arată aici, creşterea de entropie a rezervorului cald este mai mică decât scăderea de entropie a sursei reci, astfel încât există o creştere netă de entropie. (b) Procesul devine posibil dacă se furnizează lucru pentru creşterea transferului de energie. Atunci creşterea de entropie a rezervorului cald poate compensa scăderea de entropie a sursei reci.

ca unic punct fixat, punctul triplu al apei şi definirea punctului triplu T_3 ca fiind exact 273,15 K (Cu această alegere, gradul Kelvin este aproape exact cu un grad Celsius). Atunci, dacă o maşină termică are sursa caldă la această temperatură, temperatura rezervorului rece, adică a obiectului a cărui temperatură vrem să o măsurăm, poate fi găsită prin măsurarea cantităţilor q_2 şi q_1 pentru o maşină care funcţionează reversibil între cele două rezervoare şi folosind:

$$T = \frac{|q_1|}{|q_2|} \times T_3 \qquad (17)_r$$

Acest rezultat este independent de substanţa de lucru.

În plus, după cum s-a arătat în capitolul 2, căldura transferată poate fi, în principiu, măsurată mecanic (prin ridicarea unei greutăţi). Prin urmare, este posibil, în principiu cel puţin, să se definească distanţa pe care s-a deplasat o greutate pentru măsurarea temperaturii. Definiţia lui Kelvin a scalei de temperatură pune măsurarea temperaturii pe baze pur mecanice.

4.7. Energetica refrigerării

Pentru transferarea căldurii de la un sistem la mediul său înconjurător mai cald trebuie să se efectueze lucru împotriva tendinţei naturale de trecere spontană a căldurii de la cald la rece. Răcirea împotriva unui gradient de temperatură se realizează folosind un **frigider**, o maşină termică ce funcţionează invers, adică se efectuează lucru pentru a transfera energia de la o sursă caldă la un rezervor rece.

Lucrul pentru realizarea temperaturilor scăzute

Ideile asupra refrigerării şi calcularea cantităţii minime de lucru care trebuie să se efectueze pentru realizarea unei anumite răciri sunt ilustrate în Fig. 4.17. Când se îndepărtează o cantitate de energie $|q_1|$ de la o sursă rece, entropia sursei scade. Când aceeaşi cantitate de enegie este eliberată într-un rezervor cald sub formă de căldură, entropia rezervorului creşte, iar variaţia sa totală este:

$$\Delta S = -\frac{|q_1|}{T_1} + \frac{|q_2|}{T_2} \leq 0$$

Procesul nu este spontan întrucât nu se generează suficientă entropie în rezevorul cald, pentru a depăşi pierderea de la sursa rece (Fig.4.17a). Pentru a genera mai multă entropie, energia transferată sub formă de căldură către rezervorul cald trebuie să o depăşească pe aceea luată de la rezevorul rece. Această entropie suplimentară poate fi realizată prin adăugarea unui flux de energie, prin efectuarea de lucru (Fig. 4.17b). Sarcina noastră este de a găsi cantitatea minimă de lucru care trebuie adăugată pentru a avea loc procesul. Rezultatul este exprimat ca un **coeficient de performanţă** *c*:

$$c = \frac{|q_1|}{|w|} \qquad (18)$$

unde q_1 este energia care trebuie îndepărtată de la sursa rece, iar w este lucrul necesar pentru realizarea acestui proces. Cu cât este necesar mai puţin lucru, cu atât operaţia este mai eficientă, iar coeficientul de performanţă este mai mare.

Dacă $|q_1|$ se extrage de la sursa rece şi se efectuează lucrul $|w|$, atunci energia care trebuie disipată în rezervorul cald (cum ar fi încăperea înconjurătoare) sub formă de căldură este $|q_2| = |q_1| + |w|$. Prin urmare,

$$\frac{1}{c} = \frac{|q_2| - |q_1|}{|q_1|} = \frac{|q_2|}{|q_1|} - 1$$

Frigiderul are eficienţa maximă când funcţionează reversibil, întrucât atunci $|w|$ este minim. Cel mai bun coeficient de performanţă, c_{rev}, este dat prin urmare de expresia:

$$\frac{1}{c_{rev}} = \frac{|q_{2,rev}|}{|q_{1,rev}|} - 1$$

Treapta următoare este exprimarea raportului cantităţilor de căldură în funcţie de temperaturile părţii calde şi a părţii reci a sistemului. În acest scop, se foloseşte faptul că entropia sursei reci variază cu $-|q_{1,rev}|/T_1$ şi aceea a rezervorului cald cu $+|q_{2,rev}|/T_2$, dar (întrucât procesul are loc reversibil) nu există o producere netă de entropie. Cu alte cuvinte, se efectuează doar atâta lucru cât să asigure desfăşurarea întregului proces, fără scădere de entropie. Prin urmare,

$$\Delta S = \frac{|q_{2,rev}|}{T_2} - \frac{|q_{1,rev}|}{T_1} = 0$$

care conduce la:

$$\frac{|q_{2,rev}|}{|q_{1,rev}|} = \frac{T_2}{T_1}$$

Rezultă deci că pentru coeficientul de performanţă al unui frigider perfect, care funcţionează reversibil între temperaturile T_1 şi T_2, se obţine expresia:

$$c_{rev} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \qquad (19)_r$$

Valoarea ideală nu face nici o referire la tipul de frigider sau la substanţa de lucru: ea depinde numai de temperaturile rezervoarelor cald şi rece. Frigiderele practice (care nu lucrează reversibil) au coeficienţi de performanţă mai mici decât c_{rev}.

Lucrul pentru menţinerea temperaturilor scăzute

O problemă legată de cele de mai sus este lucrul necesar pentru a menţine o temperatură scăzută, după ce aceasta a fost obţinută. Nici o izolare

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

termică nu este perfectă, întrucât întotdeauna are loc un transfer de căldură de la mediul cald în interiorul probei. Conform legii lui Fourier asupra răcirii, viteza de reintrare a energiei sub formă de căldură este proporţională cu diferenţa de temperatură $T_2 - T_1$. Pentru a menţine temperatura scăzută, trebuie îndepărtată căldura de la obiectul rece cu aceeaşi viteză cu care ea pătrunde în el. Dacă viteza cu care intră căldura este:

$$\frac{dq_1}{dt} = A(T_2 - T_1)$$

unde A este o constantă care depinde de dimensiunile probei şi de conductivitatea termică a izolaţiei sale, atunci puterea minimă P sau viteza minimă cu care trebuie să se efectueze lucrul pentru a menţine diferenţa de temperatură este:

$$P = \frac{d|w|}{dt} = \frac{1}{c_{rev}} \times \frac{d|q_c|}{dt} = \frac{1}{c_{rev}} \times A(T_2 - T_1)$$

$$= A \times \frac{(T_2 - T_1)^2}{T_1} \qquad (20)_r$$

Se observă că puterea creşte cu pătratul diferenţei de temperatură pe care încercăm să o menţinem. Din acest motiv, instalaţiile de aer condiţionat sunt mult mai costisitoare când funcţionează în zilele călduroase, decât în zilele cu temperatură medie. Se observă, de asemenea, că puterea depinde invers proporţional de temperatura obiectului rece: o temperatură foarte joasă trebuie disipată cu putere foarte mare. Ca ilustrare a consecinţelor ec. 20, de aproape 700 de ori mai multă putere trebuie consumată pentru a menţine acelaşi obiect la 1mK cu mediul său la 1,0 K, faţă de cantitatea cheltuită la 0°C cu mediul său la 20°C. Prin urmare, dacă sunt necesari 150 W la 0°C, atunci la 1mK sunt necesari 100 kW. Practic, experimentatorul va folosi o probă mult mai mică la 1 mK şi va avea mare grijă cu izolarea sa.

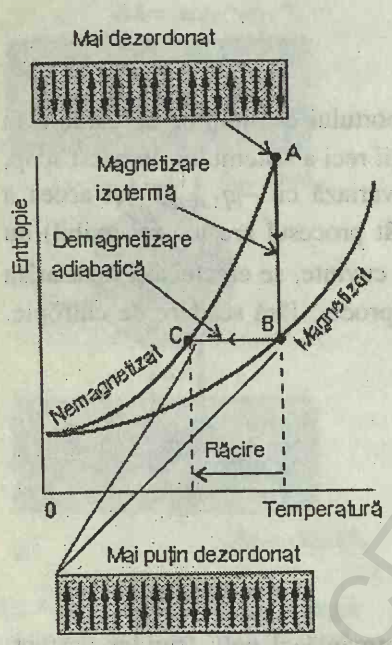


Fig. 4.18. Tehnica demagnetizării adiabatice se foloseşte pentru a atinge temperaturi foarte scăzute. Curba superioară indică variaţia de entropie a unui sistem paramagnetic în absenţa unui câmp aplicat. Curba inferioară indică variaţia de entropie la aplicarea unui câmp, când magneţii electronici sunt orientaţi. De la A la B are loc etapa de magnetizare izotermă; de la B la C este etapa de demagnetizare adiabatică (la entropie constantă).

Demagnetizarea adiabatică

Recordul mondial al temperaturilor joase s-a stabilit la cca. 20 nK (2×10^{-8} K). Gazele pot fi răcite prin dilatare Joule-Thomson sub temperaturile lor de inversie, temperaturi în jur de 4 K (punctul de fierbere al heliului) fiind atinse fără mari dificultăţi. Temperaturi sub 4 K pot fi atinse prin evaporarea heliului lichid, prin pompare rapidă prin tuburi de diametru mare: la evaporarea heliului se extrage energie din obiectul ce urmează să fie răcit. Astfel se pot atinge temperaturi în jur de 1 K, dar sub această temperatură volatilitatea heliului este prea mică pentru ca procesul să fie eficient; în plus, faza superfluidă începe să interfere cu procesul de răcire, prin scurgeri din instalaţie.

Metoda folosită pentru atingerea temperaturilor foarte scăzute este **demagnetizarea adiabatică**, o tehnică de răcire care utilizează proprietăţile magnetice ale unei substanţe. În *Partea a doua* a cărţii se va vedea că proprietăţile magnetice provin din faptul că electronii se comportă ca nişte

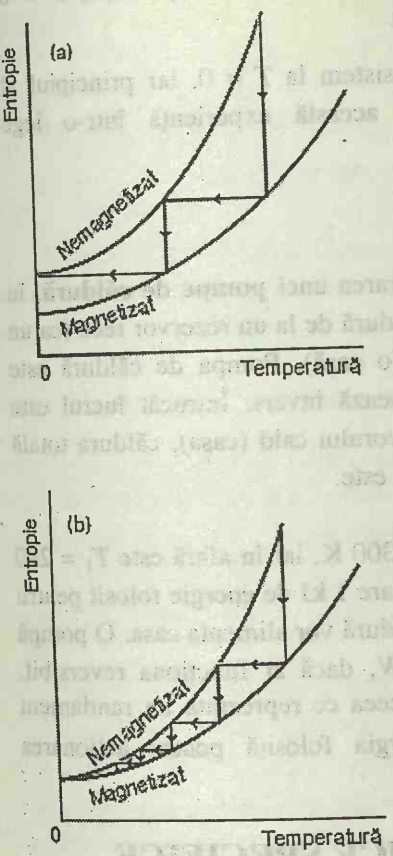


Fig. 4.19. În aceste două diagrame se ilustrează legătura dintre teorema lui Nernst şi imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut. În (a) se presupune că teorema este falsă şi că entropiile nu coincid, când $T \to 0$: se observă că se poate atinge $T = 0$ într-un număr finit de trepte. În (b) se constată că, la scăderea temperaturii, treptele devin din ce în ce mai mici dacă, aşa cum prevede teorema lui Nernst, entropiile coincid la $T \to 0$. Acum sistemul nu mai poate fi adus la $T = 0$ într-un număr finit de trepte.

magneţi minusculi şi că o **substanţă paramagnetică** posedă electroni impari. În condiţii obişnuite, electronii impari ai unui material paramagentic sunt orientaţi haotic. Dar, într-un câmp magnetic, mai mulţi magneţi electronici se orientează paralel cu direcţia câmpului decât în sens opus acestuia. În limbaj termodinamic, aplicarea unui câmp magnetic scade entropia unui sistem paramagnetic prin ordonarea pe care o induce (Fig. 4.18). Prin urmare, o probă are diferite curbe de entropie funcţie de temperatură, depinzând de câmpul magnetic aplicat. La o temperatură dată, entropia este mai mică atunci când câmpul este aplicat decât atunci când el este îndepărtat.

O probă de material paramagnetic, cum este un complex al unui metal *d* sau *f*, se răceşte la cca 1 mK în modul în care s-a descris mai sus. S-a folosit sulfatul de gadoliniu (III) octahidratat $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, întrucât fiecare ion de gadoliniu prezintă mai mulţi electroni, dar este separat de vecinii săi printr-un înveliş format din molecule de apă de cristalizare. Proba este apoi magnetizată prin aplicarea unui câmp magnetic puternic. Această magnetizare are loc în timp ce proba este înconjurată de heliu gazos, care asigură contactul termic cu un rezervor rece. Magnetizarea este deci izotermă, iar căldura părăseşte proba când magneţii electronici adoptă energia minimă, prin alinierea cu câmpul aplicat. Acest stadiu este reprezentat prin linia AB din Fig. 4.18.

Contactul termic dintre probă şi mediu este întrerupt prin evacuarea gazului; apoi câmpul magnetic se reduce lent la zero. Această etapă reversibilă este adiabatică ($q_{rev} = 0$) şi în consecinţă, entropia probei rămâne constantă. Deci, starea probei variază de la B la C în Fig. 4.18. Când câmpul magnetic a atins valoarea zero, proba este aceeaşi ca în starea iniţială, doar că acum are o entropie mai mică. Prin urmare, acum ea are şi o temperatură mai joasă: demagnetizarea adiabatică a produs răcirea probei.

Temperaturi şi mai scăzute pot fi atinse dacă, în locul momentelor magnetice electronice se folosesc momente magnetice nucleare. Acest proces de **demagnetizare nucleară adiabatică** se bazează pe acelaşi principiu cu metoda electronică, şi a fost folosit pentru stabilirea recordului mondial (pe cupru).

Din principiul al treilea al termodinamicii se ştie că entropiile substanţelor coincid la $T \to 0$). Convergenţa valorilor lor presupune că demagnetizarea adiabatică - ca de fapt orice proces - nu poate fi folosită pentru răcirea unui obiect spre zero absolut într-un număr finit de trepte. Pentru a vedea dacă este aşa, să presupunem că legea ar fi falsă şi că entropia ar varia ca în Fig. 4.19a. Ultima treaptă arată că sistemul ar putea fi răcit la $T = 0$.

Cu toate acestea, principiul al treilea prevede că, de fapt, curbele coincid la $T = 0$, după cum arată Fig. 4.19b, deci nici o secvenţă finită de trepte nu poate răci sistemul la $T = 0$. Prin această metodă (ca şi prin orice altă metodă) nu se poate atinge temperatura de zero absolut. Această concluzie este redată printr-o altă formulare a principiului al treilea al termodinamicii:

BCU IAŞI

Principiul al treilea: Este imposibilă atingerea temperaturii $T = 0$ într-un număr finit de trepte.

Nu s-a reuşit niciodată răcirea unui sistem la $T = 0$, iar principiul al treilea al termodinamicii generalizează această experienţă într-o lege fundamentală.

Pompe de căldură

Refrigerarea este strâns legată de operarea unei **pompe de căldură**, în care se efectuează lucru pentru a pompa căldură de la un rezervor rece (ca un râu sau o câmpie) într-un rezervor cald (o casă). Pompa de căldură este asemănătoare cu un frigider care funcţionează invers. Întrucât lucrul este furnizat fluxului de energie şi predat rezervorului cald (casa), căldura totală predată, când pompa funcţionează reversibil este:

$$|q_2| = |q_1| + |w_{rev}| = (c_{rev} + 1)\,|w_{rev}|$$

Dacă temperatura în interior este $T_2 = 300$ K, iar în afară este $T_1 = 290$ K, atunci $c_{rev} = 29$; în consecinţă pentru fiecare 1 kJ de energie folosit pentru funcţionarea pompei ($w = 1$ kJ), 30 kJ de căldură vor alimenta casa. O pompă de 1kW ar fi deci un încălzitor de 30 kW, dacă ar funcţiona reversibil. Pompele de căldură comerciale au $c \approx 5$, ceea ce reprezintă un randament destul de bun în ceea ce priveşte energia folosită pentru acţionarea echipamentului.

FUNCŢII TERMODINAMICE SPECIFICE SISTEMULUI

Entropia este conceptul de bază pentru discutarea sensului transformărilor naturale, dar pentru folosirea sa trebuie să analizăm atât modificările din sistem cât şi din mediu. S-a arătat că întotdeauna este foarte simplu de calculat variaţia de entropie în mediu şi se va vedea acum că este posibil să se imagineze o metodă simplă pentru a ţine seama automat de această contribuţie. Această abordare concentrează atenţia noastră asupra sistemului şi simplifică discuţiile. În plus, aceasta este baza tuturor aplicaţiilor termodinamicii chimice care urmează.

4.8. Energiile Helmholtz şi Gibbs

Considerăm un sistem în echilibru termic cu mediul său la o temperatură T. Când în sistem are loc o transformare şi există un transfer de energie sub formă de căldură între sistem şi mediu, conform inegalităţii lui Clausius, ec. 10:

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

Această inegalitate poate fi dezvoltată pe două căi, conform condiţiilor (la volum constant sau la presiune constantă) în care are loc procesul.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR IBRĂ

Considerăm mai întâi transferul de căldură la volum constant. Atunci, în absenţa lucrului de neexpansiune, se poate scrie $dq_V = dU$; în consecinţă:

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \qquad (21)$$

Importanţa inegalităţii din această formulă este că **ea exprimă criteriul pentru transformarea spontană numai prin funcţii de stare ale sistemului.** Inegalitatea se rearanjează uşor la:

$$TdS \geq dU \qquad (V \text{ constant, fără lucru de neexpansiune}) \qquad (22a)$$

La energie internă constantă ($dU = 0$) sau la entropie constantă ($dS = 0$) expresia devine, respectiv:

$$dS_{U,V} \geq 0 \qquad dU_{S,V} \leq 0 \qquad (22b)$$

Acestea sunt criteriile pentru procesele naturale în funcţie de proprietăţi referitoare la sistem. Primul stabileşte că, într-un sistem la volum constant şi energie internă constantă (cum este un sistem izolat), entropia creşte într-un proces spontan. Această definiţie reprezintă în esenţă conţinutul prncipiului al doilea. A doua inegalitate este mai puţin evidentă, întrucât ea arată că, dacă entropia şi volumul sistemului sunt constante, atunci energia internă trebuie să scadă într-un proces spontan. Această cerinţă ar trebui interpretată prin aceea că, dacă entropia *sistemului* este neschimbată, atunci ar trebui să existe o creştere de entropie în mediu, care poate fi realizată numai dacă energia sistemului scade în timpul emisiei de energie sub formă de căldură.

Dacă se transferă căldură la presiune constantă şi nu există alt fel de lucru în afară de lucrul de dilatare, se poate scrie $dq_p = dH$ şi se obţine:

$$TdS \geq dH \qquad (p \text{ constant, fără lucru de neexpansiune}) \qquad (23a)$$

La entalpie constantă sau la entropie constantă, această inegalitate devine, respectiv:

$$dS_{H,p} \geq 0 \qquad dH_{S,p} \leq 0 \qquad (23b)$$

Interpretările acestor inegalităţi sunt similare celor din ec. 22. Entropia sistemului trebuie să crească dacă entalpia sa rămâne constantă (întrucât nu poate exista nici o variaţie de entropie în mediu). În caz contrar, entalpia trebuie să scadă dacă entropia sistemului este constantă, întrucât atunci este esenţial să existe o creştere de entropie în mediu.

Întrucât ecuaţiile 22 şi 23 au formele $dU - TdS \leq 0$ şi, respectiv, $dH - TdS \leq 0$, ele pot fi exprimate mai simplu prin introducerea altor două funcţii termodinamice:

energia Helmholtz: $A = U - TS$ (24a)

energia Gibbs: $G = H - TS$ (24b)

Energia Helmholtz se mai numeşte şi funcţia Helmholtz sau energia liberă Helmholtz. În mod analog, energia Gibbs se mai numeşte şi funcţia Gibbs sau energia liberă Gibbs. Energia Gibbs este mult mai frecvent întâlnită în chimie decât energia Helmholtz, şi după câteva aprecieri asupra celei din urmă, aproape toată discuţia ce urmează se va referi numai la G. Într-adevăr, G este atât de larg folosită încât este normal să fie numită simplu ca "energie liberă" sau entalpie liberă.

Toate simbolurile din ec. 24 se referă la sistem. Când starea sistemului

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

variază la temperatură constantă, cele două funcţii variază astfel:

$$dA = dU - TdS \qquad dG = dH - TdS \tag{25a}$$

dacă variaţia este infinitezimală, şi:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \qquad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{25b}$$

pentru variaţii finite (măsurabile). Introducând ec. 22 în ecuaţiile 23 şi 24, se obţin criteriile de desfăşurare a proceselor spontane ca:

$$dA_{T,V} \leq 0 \qquad dG_{T,p} \leq 0 \tag{26}$$

Aceste inegalităţi reprezintă cele mai importante concluzii ale termodinamicii pentru chimie. Ele sunt dezvoltate în paragrafele şi capitolele următoare.

Câteva consideraţii asupra energiei Helmholtz

Un proces într-un sistem aflat la temperatură şi volum constante este spontan dacă $dA_{T,V} \leq 0$. Adică, în aceste condiţii un proces este spontan, deci el corespunde unei *scăderi* de energie Helmholtz. Astfel de sisteme se deplasează spontan către stări cu A mai mic dacă este accesibil un drum; criteriul de echilibru, când nu există vreo tendinţă de a avea loc nici procesul direct, nici cel invers, este $dA_{T,V} = 0$.

Expresia $dA = dU - TdS$ şi $dA < 0$ este uneori interpretată astfel. O valoare negativă a lui dA este favorizată de o valoare negativă a lui dU şi o valoare pozitivă a lui TdS. Această observaţie sugerează că tendinţa unui sistem de a evolua către A mai mic se datoreşte tendinţei de deplasare către stări cu energie internă mai mică şi cu entropie mai mare. Această interpretare este însă falsă (chiar dacă este o regulă bună pentru memorarea uşoară a expresiei lui dA), întrucât tendinţa spre A mai mic corespunde numai tendinţei către stări cu entropie totală mai mare. *Sistemele evoluează spontan numai dacă, în acest fel creşte entropia totală a sistemului şi mediului său, şi nu pentru că ele tind spre energie internă minimă.* Forma lui dA poate da impresia că sistemele favorizează energie mai mică, dar o astfel de înţelegere este greşită: dS este variaţia de entropie a sistemului, $-dU/T$ este variaţia de entropie a mediului, iar suma lor tinde spre un maxim.

Lucrul maxim

Rezultă că A prezintă o importanţă mai mare decât a unui simplu indicator al proceselor spontane: variaţia energiei Helmholtz este egală cu lucrul maxim pe care îl poate efectua un sistem:

$$w_{max} = \Delta A \tag{27}$$

Ca urmare, A se numeşte uneori şi **funcţia de lucru maxim**, sau **funcţia de lucru.** (*Arbeit* este cuvântul *lucru* în limba germană; de aici simbolul A). Verificarea este în două etape.

Mai întâi se arată că *un sistem efectuează lucru maxim când lucrează reversibil.* (Această concluzie a fost demonstrată în §2.3 pentru dilatarea unui gaz perfect; acum vom dovedi valabilitatea sa universală). Se combină inegalitatea lui Clausius $dS \geq dq/T$ în forma $TdS \geq dq$ cu expresia principiului

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

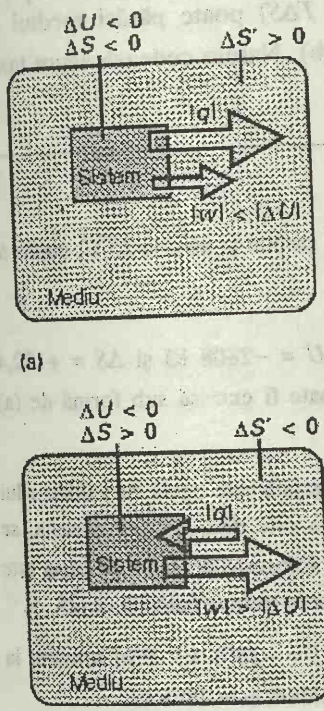


Fig. 4.20. Într-un sistem neizolat de mediu, lucrul efectuat poate fi diferit de variaţia energiei interne. În plus, procesul este spontan dacă toată entropia sistemului izolat, ca un întreg, creşte. În (a) entropia sistemului scade, de aceea entropia mediului trebuie să crească pentru ca procesul să fie spontan, ceea ce înseamnă că energia trebuie să treacă de la sistem la mediu sub formă de căldură. Prin urmare, se poate obţine mai puţin lucru decât ΔU. În (b) entropia sistemului creşte şi deci ne putem permite să pierdem o parte de entropie în mediu, adică o parte din energia mediului se poate pierde sub formă de căldură transferată sistemului. Această energie poate fi returnată în mediu sub formă de lucru. Deci lucrul efectuat poate depăşi ΔU.

întâi, $dU = dq + dw$, şi se obţine:

$$dU \leq TdS + dw$$

(dU este mai mic decât partea dreaptă, întrucât s-a înlocuit dq cu TdS, care în general este mai mare). Această expresie se rearanjează la:

$$dw \geq dU - TdS$$

Rezultă că valoarea cea mai negativă a lui dw şi prin urmare, valoarea *maximă* a lui dw, adică energia maximă care poate fi obţinută de la un sistem sub formă de lucru, este dată de:

$$dw_{max} = dU - TdS$$

şi că acest lucru este efectuat numai când drumul este parcurs reversibil (pentru că atunci are loc egalitatea). Întrucât la temperatură constantă $dA = dU - TdS$, rezultă că $dw_{max} = dA$. Pentru o transformare finită, când energia Helmholtz variază cu ΔA, este valabilă ec. (27).

Această ecuaţie se poate scrie în forma:

$$w_{max} = \Delta U - T\Delta S \tag{28}$$

Expresia arată că în unele cazuri, în funcţie de semnul lui $T\Delta S$, nu toată variaţia de energie internă poate fi disponibilă pentru a efectua lucru. Dacă procesul are loc cu scăderea entropiei (sistemului), astfel încât $T\Delta S < 0$, atunci partea dreaptă a acestei ecuaţii nu este la fel de negativă ca ΔU, iar lucrul maxim este mai mic decât ΔU. Pentru ca procesul să fie spontan, o parte din energie trebuie disipată sub formă de căldură pentru a genera suficientă entropie în mediu, care să depăşească reducerea de entropie a sistemului (Fig. 4.20a). În acest caz Natura cere o taxă pe energia internă pentru a se transforma în lucru. Aceasta este originea celuilalt nume de energie liberă Helmholtz pentru A, întrucât ΔA este acea parte din energia internă care se transformă şi pe care suntem liberi să o folosim pentru a efectua lucru.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 4.5

Informaţii suplimentare privind legătura dintre lucrul pe care-l poate efectua un sistem şi energia Helmholtz se obţin reamintind că lucrul este energia transferată mediului ca o mişcare uniformă a atomilor. Expresia $A = U - TS$ poate fi interpretată prin aceea că A este energia internă totală a sistemului U, mai puţin o contribuţie care este stocată haotic (cantitatea TS). Întrucât energia stocată haotic nu poate fi folosită pentru a realiza o mişcare uniformă în mediu, numai cantitatea $U - TS$ este disponibilă pentru conversia în lucru.

Dacă procesul are loc cu creşterea entropiei sistemului (în care caz $T\Delta S > 0$), atunci partea dreaptă a ecuaţiei este mai negativă decât ΔU, astfel că lucrul maxim care poate fi obţinut din sistem este mai mare decât ΔU. Explicaţia acestui paradox aparent este că sistemul nu este izolat şi poate primi atâta energie sub formă de căldură cât lucru se efectuează. Întrucât

entropia sistemului creşte, ne putem permite o reducere de entropie a mediului atâta timp cât întregul proces mai este spontan. Prin urmare, o parte din căldură (nu mai mult decât valoarea lui $T\Delta S$) poate părăsi mediul şi contribui la lucrul generat de proces (Fig. 4.20b). Natura cedează acum taxa rambursată.

Exemplul 4.7. *Calcularea lucrului disponibil maxim*

Prin oxidarea a 1,000 mol glucoză la dioxid de carbon şi apă, la 25°C, conform ecuaţiei:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

măsurători calorimetrice în condiţii standard dau $\Delta U = -2808$ kJ şi $\Delta S = +182{,}4$ JK^{-1}. Ce cantitate din această variaţie de energie poate fi extrasă sub formă de (a) căldură la presiune constantă, (b) lucru ?

Metoda. Se ştie că, la presiune constantă, căldura degajată este egală cu valoarea lui ΔH, deci este necesară corelarea lui ΔH cu ΔU, care este dată. Pentru aceasta, se consideră că toate gazele implicate sunt perfecte şi se foloseşte ec. 2.20 (aceasta este uşor, pentru că $\Delta n_g = 0$). Pentru lucrul disponibil în proces trebuie folosită ec. 28.

Rezolvare. (a) Întrucât $\Delta n_g = 0$, se ştie că $\Delta H = \Delta U = -2808$ kJ. Prin urmare, la presiune constantă, energia disponibilă sub formă de căldură este 2808 kJ.

(b) Întrucât $T = 298$ K, valoarea lui ΔA este:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -2862 \text{ kJ}$$

Prin urmare, combustia unui mol de $C_6H_{12}O_6$ se poate folosi pentru a produce un lucru de până la 2862 kJ.

Comentariu. Lucrul maxim disponibil este mai mare decât variaţia energiei interne pe seama entropiei pozitive de reacţie (care, parţial, se datoreşte formării unui număr mare de molecule mici dintr-o singură moleculă mare). Sistemul poate deci extrage energie din mediu (reducând astfel entropia acestuia) şi deci o face disponibilă pentru efectuarea de lucru.

Exerciţiul E4.7. Să se repete calculul pentru combustia a 1,000 mol $CH_4(g)$ în aceleaşi condiţii, folosind datele de entalpie din tabelul 2.11 şi $\Delta S = -140{,}3$ JK^{-1}.

[$|q| = 890$ kJ, $|w_{max}| = 845$ kJ]

Câteva consideraţii asupra energiei Gibbs

După cum s-a arătat, energia Gibbs ("energia liberă") este mai frecvent folosită în chimie decât energia Helmholtz, întrucât, cel puţin în chimia de laborator, suntem mai interesaţi de procesele care au loc la presiune constantă decât la volum constant. Criteriul $dG_{T,p} \leq 0$ transpune în chimie observaţia că, *la temperatură şi presiune constante, reacţiile chimice se desfăşoară spontan în sensul scăderii energiei libere.* Prin urmare, dacă vrem să ştim dacă o reacţie decurge spontan, la temperatură şi presiune constante, trebuie să evaluăm variaţia de energie Gibbs care o însoţeşte. Dacă G scade în

decursul reacţiei, atunci reacţia are o tendinţă spontană de conversie a reactanţilor în produşi. Dacă G creşte, atunci reacţia inversă este spontană.

Spontaneitatea reacţiilor endoterme

O ilustrare a rolului lui G este oferită de existenţa reacţiilor spontane endoterme. În astfel de reacţii, H creşte, sistemul ajunge spontan la stările cu entalpie mai mare şi $dH > 0$. Întrucât reacţia este spontană, $dG < 0$ chiar dacă $dH > 0$; rezultă că entropia sistemului creşte atât de mult, încât TdS este puternic pozitiv şi depăşeşte dH în $dG = dH - TdS$. Reacţiile endoterme decurg deci cu creşterea entropiei sistemului, şi această variaţie de entropie depăşeşte reducerea de entropie produsă în mediu prin transferul de căldură în sistem. ($dS' = -dH/T$).

Exemplul 4.8. *Calcularea variaţiei de energie Gibbs ce însoţeşte o reacţie*

Să se calculeze variaţia de energie Gibbs când 1,00 mol $N_2O_4(g)$ formează 2,00 moli $NO_2(g)$ în condiţii satndard, la 25°C în reacţia: $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$. Variaţia de entropie care însoţeşte reacţia este +4,8 JK^{-1}.

Metoda. Pentru a calcula variaţia lui G trebuie să cunoaştem variaţiile de entalpie şi entropie şi să le combinăm apoi, folosind ec. 25b ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Entalpia de reacţie standard este $\Delta_r H^\theta = +57{,}2$ kJ mol^{-1}, şi deci variaţia de entalpie pentru reacţia a 1,00 mol N_2O_4 este + 57,2 kJ. Prin urmare, la 25°C

$$\Delta G = +57{,}2 \text{ kJ} - (298{,}15 \text{ K}) \times (4{,}8 \text{ JK}^{-1}) = +55{,}8 \text{ kJ}$$

Comentariu. Reacţia analizată nu este spontană la 25°C, dar vom vedea că, la creşterea temperaturii, variaţia negativă de entropie a sistemului (care este înmulţită cu temperatura) devine mai importantă şi eventual poate depăşi variaţia pozitivă de entalpie a reacţiei endoterme. Această problemă va fi discutată în detaliu în capitolul 9, când se va vedea că o disociere parţială are loc chiar la 25°C.

Exerciţiul E4.8. Ştiind că formarea a 1,00 mol $Fe_2O_3(s)$ este însoţită de o variaţie de entropie de -272 JK^{-1}, să se arate că oxidarea fierului la $Fe_2O_3(s)$ la 298 K este spontană. [$\Delta G = -741$ kJ; da]

Lucrul maxim de neexpansiune

O interpretare similară a lucrului maxim pentru ΔA şi originii denumirii de energie liberă, se poate găsi şi pentru ΔG. Întrucât $H = U + pV$, într-un proces general:

$$dH = dq + dw + d(pV)$$

Când transformarea este reversibilă $dw = dw_{rev}$ şi $dq = dq_{rev} = TdS$, deci:

$$dG = TdS + dw_{rev} + d(pV) - TdS = dw_{rev} + d(pV)$$

Lucrul constă dintr-un lucru de dilatare, care pentru o transformare reversibilă este dat de $-pdV$ şi, poate, şi din alt fel de lucru (de exemplu, lucrul electric la trecerea electronilor printr-un circuit sau ridicarea unei

coloane de lichid); acest lucru de neexpansiune se va nota cu dw_e. Prin urmare, ţinând seama că $d(pV) = pdV + Vdp$,

$$dG = (-pdV + dw_{e,rev}) + pdV + Vdp = dw_{e,rev} + Vdp$$

Dacă transformarea are loc la presiune constantă (precum şi la temperatură constantă) ultimul termen dispare şi $dG = dw_{e,rev}$. Aşadar:

$$dw_{e,rev} = dG \qquad \text{(la } T, p \text{ constante)}$$

Dar, întrucât procesul este reversibil, lucrul efectuat trebuie să atingă acum valoarea sa maximă, şi pentru o transformare finită rezultă că:

$$w_{e,max} = \Delta G \qquad \text{(la } T, p \text{ constante)} \qquad (29)$$

Prin urmare, *lucrul maxim de neexpansiune care se poate obţine într-un proces la temperatură şi presiune constante este dat de valoarea lui ΔG pentru proces.* Această expresie este deosebit de utilă pentru evaluarea lucrului electric ce poate fi produs în celulele electrochimice, şi vom vedea multe aplicaţii de acest fel.

Exemplul 4.9. *Calcularea lucrului maxim de neexpansiune al unei reacţii*

Ce cantitate de energie este disponibilă pentru susţinerea activităţii musculare şi nervoase prin combustia a 1,00 mol de glucoză în condiţii standard la 37°C (temperatura sângelui) ? Entropia standard de reacţie este +182,4 JK^{-1}.

Metoda. Lucrul de neexpansiune disponibil dintr-o reacţie este egal cu energia Gibbs a reacţiei. Pentru a calcula această cantitate se poate neglija dependenţa de temperatură a entalpiei de reacţie şi se obţine ΔH din tabelul 2.11; se substituie apoi datele în $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Rezolvare. Întrucât entalpia standard de reacţie este –2808 kJ, rezultă că energia Gibbs standard de reacţie este:

$$\Delta G = -2808 \text{ kJ} - (310 \text{ K}) \times (182{,}4 \text{ JK}^{-1}) = -2864 \text{ kJ}$$

Prin urmare, $w_{e,max} = -2864$ kJ pentru combustia unui mol de glucoză, iar reacţia poate fi folosită pentru a efectua un lucru de neexpansiune de maxim 2864 kJ.

Comentariu. O persoană de 70 kg ar avea nevoie de un lucru de 2,1 kJ pentru a urca pe verticală la 3 m: prin urmare este necesară o cantitate de cel puţin 0,13 g glucoză pentru a realiza acest lucru (practic trebuie mai mult).

Exerciţiul E4.9. Ce cantitate de lucru de neexpansiune se poate obţine din combustia a 1,00 mol $CH_4(g)$ în condiţii standard la 298 K ? Se foloseşte $\Delta S = -140$ JK^{-1}. [849 kJ]

4.9. Energii Gibbs molare standard

Entropiile şi entalpiile standard de reacţie pot fi combinate pentru a obţine **energia Gibbs standard de reacţie** $\Delta_r G^\theta$:

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T\Delta_r S^\theta \qquad (30)$$

Energia Gibbs standard de reacţie (sau "energia liberă de reacţie standard") este diferenţa dintre energiile Gibbs standard ale produşilor şi

reactanţilor, în stările lor standard, la temperatura specificată pentru reacţia dată. Ca şi în cazul entalpiilor de reacţie este avantajos să se definească energiile Gibbs standard de formare $\Delta_f G^\theta$:

Energia Gibbs standard de formare este energia Gibbs standard de reacţie pentru formarea unui compus din elementele sale aflate în stările lor de referinţă.

Energiile Gibbs standard de formare ale elementelor sunt zero, întrucât formarea lor este o reacţie "nulă", ca de exemplu:

$$Cl_2(g) \rightarrow Cl_2(g) \quad \Delta_f G^\theta = 0$$

O selecţie a valorilor pentru câţiva compuşi este dată în tabelul 4.4. Din aceste valori se poate obţine uşor energia Gibbs standard de reacţie pe baza relaţiei:

$$\Delta_r G^\theta = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\theta(J) \qquad (31)$$

Tabelul 4.4. Energii Gibbs standard de formare la 298 K

	$\Delta_f G^\theta$ /(kJ mol^{-1})
Diamant, C(s)	+2,9
Benzen, $C_6H_6(l)$	+124,3
Metan, $CH_4(g)$	−50,7
Dioxid de carbon $CO_2(g)$	−394,4
Apa, $H_2O(l)$	−237,1
Amoniac, $NH_3(g)$	−16,5
Clorură de sodiu NaCl(s)	−384,1

Exemplul 4.10. *Calcularea energiei Gibbs standard de reacţie*

Să se calculeze energia Gibbs standard de reacţie pentru $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ la 25°C.

Metoda. Se foloseşte ec. 31 cu datele din tabelul 4.4, după identificarea coeficienţilor stoichiometrici.

Rezolvare.

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_f G^\theta(CO_2, g) - \{\Delta_f G^\theta(CO, g) + \tfrac{1}{2} \times \Delta_f G^\theta(O_2, g)\}$$
$$= \{-394,4 - (-137,2) - \tfrac{1}{2}(0)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -257,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Comentariu. Cantitatea $\Delta_r G^\theta$ este variaţia energiei Gibbs care are loc când gaze separate, pure sunt transformate total în produşi puri. În acest sens, vom avea de-a face cu sisteme în care există amestecuri de reactanţi şi produşi.

Exerciţiul E4.10. Să se calculeze energia Gibbs standard de reacţie pentru combustia $CH_4(g)$ la 25°C. [−818 kJ mol^{-1}]

Calorimetria (pentru măsurarea directă a lui ΔH, iar a lui ΔS din capacităţi calorice) este doar una din căile de determinare a valorilor energiilor Gibbs. Ele mai pot fi obţinute şi din constante de echilibru (capitolul 9) şi măsurători electrochimice (capitolul 10) şi pot fi calculate folosind date obţinute din observaţii spectroscopice (capitolul 20).

Informaţiile cuprinse în tabelul 2.12 de la secţinea de date din volumul de *Probleme* precum şi aplicaţiile pe care le vom da în continuare sunt suficiente pentru a trage concluzii cuprinzătoare privind reacţiile şi alte procese de interes în chimie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. **Formularea lui Kelvin** a principiului al doilea, referitoare la maşinile termice.
2. Definirea unui **proces spontan** şi interpretarea sa ca tendinţa unui sistem izolat de a realiza o dezordine mai mare.
3. Formularea principiului al doilea al termodinamicii cu ajutorul **entropiei** (§4.2).
4. **Definiţia termodinamică** a entropiei prin energia sub formă de căldură transferată mediului (ec. 2) şi adaptarea acestei definiţii pentru calculul variaţiei de entropie a sistemului (ec. 4).
5. Dovada că entropia este o funcţie de stare (§4.2) folosind un **ciclu Carnot**.
6. Formularea **inegalităţii lui Clausius** pentru variaţia entropiei (ec. 10).
7. Confirmarea că entropia unui sistem izolat creşte la dilatarea ireversibilă a unui gaz şi când un obiect se răceşte spontan (§4.3).
8. Calcularea variaţiei de entropie a unei substanţe în timpul unei tranziţii de fază (ec. 11).
9. Calcularea variaţiei de entropie la dilatarea izotermă a unui gaz perfect (ec. 12).
10. Entropia unei substanţe la o temperatură în funcţie de entropia la altă temperatură (ec. 13).
11. Măsurarea calorimetrică a entropiei unei substanţe (§4.4).
12. **Teorema calorică a lui Nernst** pentru variaţia de entropie care însoţeşte o transformare la $T = 0$ (§4.5).
13. **Principiul al treilea** al termodinamicii, **entropii conform principiului al treilea** pentru substanţe şi definiţia **entropiei standard de reacţie** (ec. 15).
14. Calcularea **randamentului** maşinilor termice din considerente de entropie (§4.6).
15. Folosirea randamentului termodinamic pentru stabilirea **scalei termodinamice de temperatură** (§4.6).
16. Cel mai bun **coeficient de performanţă** al unui frigider (ec. 19) şi puterea necesară pentru menţinerea temperaturilor scăzute (ec. 20).
17. Principiul **demagnetizării adiabatice** pentru atingerea temperaturilor scăzute şi modul de funcţionare al **pompelor de căldură** (§4.7).
18. **Criteriile pentru procese spontane** în funcţie de entropie, energie internă şi entalpie (ec. 22 şi 23).
19. Definirea **energiei Helmholtz** şi a **energiei Gibbs** (ec. 24) şi criterii pentru procese spontane (ec. 26).
20. Relaţia dintre energia Helmholtz şi **lucrul maxim** efectuat într-un proces (ec. 27).
21. Relaţia dintre energia Gibbs şi **lucrul maxim de neexpansiune** (ec. 29).
22. Definiţia **energiilor Gibbs standard de formare** a substanţelor şi folosirea lor pentru calcularea $\Delta_r G^\theta$ (ec. 31).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITARA

5 PRINCIPIUL AL DOILEA APLICAŢII

Combinarea principiului întâi cu principiul al doilea
5.1. Proprietăţile energiei interne
5.2. Proprietăţi ale energiei Gibbs

Potenţialul chimic
5.3. Potenţialul chimic al unei substanţe pure
5.4. Potenţialul chimic al unei substanţe într-un amestec
5.5. Semnificaţia mai generală a lui μ

Gaze reale - Fugacitate
5.6. Stări standard ale gazelor reale
5.7. Relaţia dintre fugacitate şi presiune

Verificarea cunoştinţelor

În prima parte a acestui capitol se va ilustra faptul că o proprietate care este o funcţie de stare, poate fi folosită pentru a deduce relaţii între alte proprietăţi, care nu păreau că ar putea fi corelate. În cea mai mare parte a capitolului se vor stabili apoi câteva proprietăţi importante ale energiei Gibbs. Se va arăta cum se folosesc aceste proprietăţi pentru a deduce expresiile pentru variaţia lui G cu temperatura şi presiunea. Aceste expresii îşi dovedesc utilitatea mai târziu, când se tratează efectul temperaturii asupra constantelor de echilibru.

Conţinutul acestui capitol serveşte şi ca introducere la două aspecte ale problemei. Mai întâi, se va arăta că dependenţa lui G de presiune conduce la introducerea unei proprietăţi, potenţialul chimic, care va fi noţiunea centrală în capitolele următoare din Partea întâi. *În al doilea rând se va arăta cum, plecând de la proprietăţile gazelor perfecte, se pot formula expresii valabile pentru sistemele reale.*

Acest capitol începe prin deducerea unor relaţii esenţiale, obţinute prin combinarea primelor două principii ale termodinamicii. În particular, se va analiza energia Gibbs - energia liberă - şi se va arăta cum variază cu temperatura, presiunea şi compoziţia. După cum deja s-a remarcat, energia Gibbs este un concept termodinamic de importanţă centrală în chimie. Se va introduce conceptul de "potenţial chimic", mărime pe care se bazează aproape toate aplicaţiile importante ale termodinamicii în chimie.

COMBINAREA PRINCIPIULUI ÎNTÂI CU PRINCIPIUL AL DOILEA

Principiul întâi al termodinamicii poate fi scris în forma:

$$dU = dq + dw$$

Pentru o transformare reversibilă într-un sistem închis (unul în care nu variază compoziţia) şi în absenţa oricărui lucru de neexpansiune,

$$dw_{rev} = -pdV \qquad dq_{rev} = TdS$$

prin urmare,

$$dU = TdS - pdV \tag{1}$$

Dar, întrucât dU este o diferenţială exactă, valoarea sa este independentă de

drum, deci aceeaşi variaţie a lui dU se obţine indiferent dacă transformarea este reversibilă sau ireversibilă. Prin urmare, ec. 1 se aplică oricărei transformări - reversibilă sau ireversibilă - a unui sistem închis care nu efectuează lucru de neexpansiune. Vom denumi această combinare a principiului întâi cu principiul al doilea **ecuaţia fundamentală**.

Faptul că ecuaţia fundamentală se aplică atât proceselor reversibile cât şi ireversibile poate fi surprinzător la prima vedere. Motivul este că, numai în cazul unui proces reversibil $T\mathrm{d}S$ poate fi identificat cu dq, iar $-p\mathrm{d}V$ cu dw. Dacă procesul este ireversibil, $|T\mathrm{d}S| > |\mathrm{d}q|$ (inegalitatea lui Clausius) iar $|p\mathrm{d}V| > |\mathrm{d}w|$. Suma d$w$ şi dq rămâne egală cu suma lui $T\mathrm{d}S$ şi $-p\mathrm{d}V$, dacă se menţine constantă compoziţia.

5.1. Proprietăţile energiei interne

Ecuaţia 1 arată că energia internă a unui sistem închis variază simplu când S şi V variază (d$U \propto$ dS şi d$U \propto$ dV). Aceste proporţionalităţi simple sugerează că U poate fi privit ca o funcţie de S şi V. U poate fi funcţie şi de alte variabile, ca S şi p sau T şi V, întrucât acestea sunt toate corelate, dar simplitatea ecuaţiei fundametale sugerează că $U(S, V)$ este cea mai bună alegere.

Consecinţa matematică a faptului că U este funcţie de S şi V este că o variaţie dU poate fi exprimată prin dS şi dV astfel:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V \qquad (2)$$

Această expresie stabileşte că U variază cu o cantitate proporţională cu variaţia lui S şi a lui V, cei doi coeficienţi fiind pantele graficelor lui U în funcţie de S şi respectiv V. Când se compară această expresie cu ecuaţia fundamentală (1) se observă că, pentru sisteme de compoziţie constantă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \qquad (3)$$

Prima din aceste două ecuaţii este o definiţie pur termodinamică a temperaturii, ca raport între variaţiile de energie internă şi de entropie pentru un sistem închis la volum constant. Se vor obţine în continuare o serie de relaţii între proprietăţile unui sistem pentru a ilustra puterea termodinamicii în stabilirea acestora.

Relaţiile lui Maxwell

Întrucât ecuaţia fundamentală este o expresie pentru o diferenţială exactă, coeficienţii lui dS şi dV trebuie să treacă testul relaţiei nr. (4) din *Anexa 2* (testul pentru diferenţialele exacte). După cum se arată în această discuţie, $\mathrm{d}f = g\mathrm{d}x + h\mathrm{d}y$ este exactă dacă:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

Prin urmare, expresia $dU = TdS - pdV$ este exactă dacă:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{4}$$

S-a obţinut o relaţie între mărimi care la prima vedere, nu ar părea să fie corelabile.

Ecuaţia dedusă mai sus este un exemplu de **relaţie Maxwell.** Cu toate acestea, contrar aşteptărilor, ea nu pare să fie prea interesantă. Totuşi, ea sugerează că ar putea exista alte relaţii similare mai utile. Într-adevăr, faptul că H, G şi A sunt funcţii de stare se poate folosi pentru deducerea altor trei relaţii Maxwell. Principiul pentru obţinerea lor acţionează la fel în fiecare caz: întrucât H, G, şi A sunt funcţii de stare, expresiile pentru dH, dG şi dA satisfac relaţia nr. 4 din *Anexa 2*. Toate cele patru relaţii sunt trecute în tabelul 5.1. În paragraful următor se va deduce una dintre ele, dar cum, principial, nimic nou nu este implicat, nu se vor deduce şi celelalte.

Tabelul 5.1. Relaţiile lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Variaţia energiei interne cu volumul

Coeficientul

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

joacă un rol esenţial în aplicarea principiului întâi, iar în §3.3 s-a folosit relaţia:

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{5}$$

care va fi dedusă în acest capitol. Suntem acum în măsură să o deducem din relaţiile stabilite anterior.

Coeficientul π_T se poate obţine din ec. 2, prin împărţire cu dV, la temperatură constantă şi introducând apoi cele două relaţii din ec. 3:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Această ecuaţie începe deja să semene cu ecuaţia căutată. Una din relaţiile Maxwell conduce la:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

care, substituită în ecuaţia de mai sus, permite obţinerea ec. 5.

Ecuaţia 5 este o **ecuaţie termodinamică de stare,** întrucât ea exprimă o mărime prin variabilele T şi p şi se aplică la orice substanţă şi în orice fază.

Exemplul 5.1. *Deducerea unei relaţii termodinamice*

Să se arate termodinamic că $\pi_T = 0$ pentru un gaz perfect şi să se calculeze valoarea sa pentru un gaz van der Waals.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Metoda. Verificarea "termodinamică" a unui rezultat se bazează în întregime pe relaţii termodinamice generale şi ecuaţii de stare, fără referiri la argumente moleculare (ca existenţa forţelor intermoleculare). Se ştie că, pentru un gaz perfect, $p = nRT/V$ şi această relaţie ar trebui folosită în ec. 5. Analog, se va folosi ecuaţia van der Waals din tabelul 1.6, care se va introduce în ec. 5.

Rezolvare. Întrucât $(\partial p/\partial T)_V = nR/V$ pentru un gaz perfect (prin derivarea ecuaţiei de stare), ec. 5 devine:

$$\pi_T = T\left(\frac{nR}{V}\right) - p = 0$$

Ecuaţia de stare a unui gaz van der Waals este:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2}$$

Prin urmare, cum a şi b nu depind de temperatură:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

Se poate scrie:

$$\pi_T = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} + a\frac{n^2}{V^2} = a\frac{n^2}{V^2} = \frac{a}{V_m^2}$$

Comentariu. Acest calcul arată că energia internă a unui gaz van der Waals creşte la dilatare izotermă, iar această creştere este legată de parametrul care modelează interacţiunile atractive dintre particule: un volum molar mai mare implică o atracţie medie mai slabă.

Exerciţiul E5.1. Să se calculeze π_T pentru un gaz care respectă ecuaţia virială de stare. $[\pi_T = RT^2(\partial B/\partial T)_V/V_m + ...]$

5.2. Proprietăţile energiei Gibbs

Aceleaşi raţionamente care au fost aplicate la ecuaţia fundamentală pentru U pot fi aplicate şi energiei Gibbs $G = H - TS$. Când sistemul îşi modifică starea, G poate varia, întrucât variază H, T şi S. Pentru variaţii infinitezimale din fiecare proprietate (şi neglijând infiniţii mici de ordin superior),

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

Întrucât $H = U + pV$, se ştie că:

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

Pentru un sistem închis, care nu efectuează alt fel de lucru, în afară de cel de dilatare, $\mathrm{d}U$ poate fi înlocuit prin ecuaţia fundamentală $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$.

Rezultatul acestor etape este:

$$\mathrm{d}G = (T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V) + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

Adică, pentru un sistem închis, în absenţa lucrului de neexpansiune,

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \qquad (6)$$

Această expresie, care arată că o variaţie a lui G este proporţională cu

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

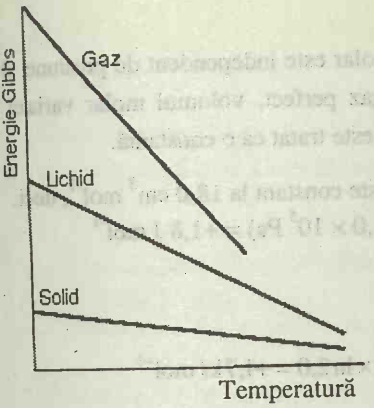


Fig. 5.1. Variaţia energiei Gibbs cu presiunea este determinată de entropie. Întrucât entropia fazei gazoase a unei substanţe este mai mare decât aceea a fazei lichide, iar entropia fazei solide este cea mai mică, energia Gibbs variază cel mai abrupt pentru faza gazoasă, urmată de faza lichidă şi apoi de faza solidă a substanţei.

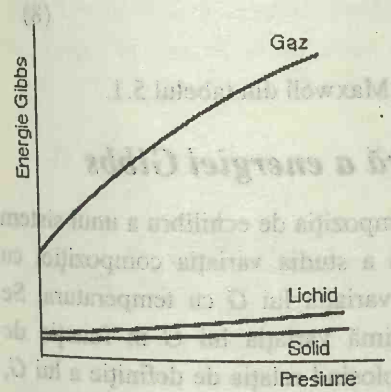


Fig. 5.2. Variaţia energiei Gibbs cu presiunea este determinată de volumul probei. Întrucât volumul fazei gazoase a unei substanţe este mai mare decât acela al fazei lichide, iar volumul fazei solide este cel mai mic (pentru aproape toate substanţele), energia Gibbs variază cel mai mult pentru faza gazoasă, urmată de faza lichidă şi apoi de faza solidă.

variaţiile lui p şi T, poate fi privită ca o funcţie de p şi T. Ea confirmă faptul că G este o mărime importantă în chimie, întrucât presiunea şi temperatura sunt, de regulă, variabile sub controlul nostru. Deci, G transpune consecinţele combinării principiilor I şi II, într-un mod deosebit de avantajos pentru aplicaţiile chimice.

Raţionamentul care a condus la ec. 3, aplicat diferenţialei exacte dG conduce acum la:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{7}$$

JUSTIFICARE

Dacă se consideră G ca o funcţie de p şi T, atunci o variaţie a valorii sale se poate exprima astfel:

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

Totodată dG este dat şi de ec. 6:

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$$

Întrucât dG este o diferenţială exactă, coeficienţii lui dT şi dp trebuie să fie egali în cele două relaţii, deci:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

cum s-a găsit şi în ec. 7.

Relaţiile din ec. 7 arată modul în care variază energia Gibbs cu temperatura şi presiunea. Întrucât S este pozitiv, rezultă că G scade cu creşterea temperaturii, la presiune şi compoziţie constante. În plus, relaţia arată că G scade apreciabil când entropia sistemului este mare. Prin urmare, energia Gibbs a fazei gazoase a unei substanţe, care are o entropie molară mare, este mai sensibilă la variaţia entropiei decât fazele lichidă şi solidă (Fig. 5.1). Întrucât V este pozitiv, G creşte întotdeauna cu creşterea presiunii, la temperatură şi compoziţie constante. Cum volumele molare ale gazelor sunt mari, G este mai sensibil la variaţiile de presiune pentru faza gazoasă a unei substanţe decât pentru fazele ei solidă sau lichidă. (Fig. 5.2).

Exemplul 5.2. *Calcularea efectului presiunii asupra energiei Gibbs*

Să se calculeze variaţia de energie internă molară Gibbs pentru (a) apa lichidă, tratată ca un fluid incompresibil şi (b) apa vapori, tratată ca un gaz perfect, când presiunea creşte izoterm de la 1,0 bar la 2,0 bari, la 298 K.

Metoda. În fiecare caz se poate obţine variaţia energiei molare Gibbs prin integrarea ec. 6, menţinând temperatura constantă (adică, punând dT = 0):

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta G_m = \int V_m dp$$

Pentru un fluid incompresibil, volumul molar este independent de presiune, deci V_m poate fi considerat constant. Pentru un gaz perfect, volumul molar variază cu presiunea astfel: $V_m = RT/p$, iar la integrare RT este tratat ca o constantă.

Rezolvare. Pentru lichidul incompresibil, V_m este constant la 18,0 $cm^3\ mol^{-1}$, deci:

$$\Delta G_m = V_m \Delta p = (18{,}0 \times 10^{-6}\ m^3\ mol^{-1}) \times (1{,}0 \times 10^5\ Pa) = +1{,}8\ J\ mol^{-1}$$

(pentru că 1 Pa m^3 = 1 N m = 1 J).

Pentru gazul perfect:

$$\Delta G = RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_f}{p_i} = (2{,}48\,kJ\,mol^{-1}) \times \ln 2{,}0 = +1{,}7\,kJ\,mol^{-1}$$

Comentariu. Se constată că G creşte în ambele cazuri, dar această creştere este de 1000 de ori mai mare pentru gaz decât pentru un lichid.

Exerciţiul E5.2. Să se calculeze variaţia lui G_m pentru gheaţă de -10^oC, cu densitatea 0,917 g cm^{-3}, dacă presiunea creşte de la 1,0 bar la 2,0 bari. [+2,0 J mol^{-1}]

La examinarea ecuaţiei 6 cu testul pentru diferenţiala exactă, folosind relaţia nr. 4 din *Anexa 2*, şi punând $g = V$ şi $h = -S$, se găseşte că:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \qquad (8)$$

Această expresie este încă una din relaţiile Maxwell din tabelul 5.1.

Dependenţa de temperatură a energiei Gibbs

După cum se va arăta mai departe, compoziţia de echilibru a unui sistem depinde de energia sa Gibbs, dar pentru a studia variaţia compoziţiei cu temperatura este necesar să se cunoască variaţia lui G cu temperatura. Se porneşte de la ecuaţia (7); deşi ea exprimă variaţia lui G în funcţie de entropie, se poate exprima prin entalpie, folosind relaţia de definiţie a lui G, astfel:

$$S = \frac{H - G}{T}$$

Atunci,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T} \qquad (9)$$

constanta de echilibru a unei reacţii este legată de raportul G/T şi nu direct de G[1], conducând la o variaţie mai simplă cu temperatura. Din ultima ecuaţie se deduce uşor (vezi *Justificarea* următoare) că:

[1] În capitolul 9 se va deduce relaţia dintre constanta de echilibru a unei reacţii şi energia sa Gibbs standard: $\Delta_r G^\ominus / T = -R \ln K$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2} \qquad (10)$$

Această expresie se numeşte **ecuaţia Gibbs-Helmholtz**. (*G-H* este un mod de a reaminti ce mărimi corelează această ecuaţie). Ea arată că, dacă se cunoaşte entalpia sistemului, atunci se cunoaşte şi dependenţa de temperatură a lui *G/T*.

JUSTIFICARE

Mai întâi se scrie ec. 9 în forma:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

Expresia din partea stângă se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p$$

Acest rezultat se verifică folosind regulile de derivare a unui produs:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2}$$

$$= \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right\}$$

Rezultă că:

$$T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T}$$

Ecuaţia Gibbs-Helmholtz se obţine apoi împărţind cu *T*.

Exemplul 5.3. *Folosirea ecuaţiei Gibbs-Helmholtz*

Să se arate că:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = H$$

Metoda. Acest exemplu este un exerciţiu de operare cu derivate parţiale. Expresia căutată seamănă cu ecuaţia Gibbs-Helmholtz, deci ec. 10 este punctul de plecare. Pentru obţinerea rezultatului, trebuie schimbată variabila de derivare din *T* în 1/*T*, folosind metode standard de operare cu derivatele.

Rezolvare. Partea stângă a ec. 10 se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p \times \left(-\frac{1}{T^2}\right)$$

întrucât

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}(T^{-1})}{\mathrm{d}T}=-\frac{1}{T^2}$$

Substituind acest rezultat în ec. 10 şi înmulţind cu $-T^2$ se obţine expresia dorită.

Comentariu. Rezultatul arată că, dacă H este independent de temperatură pe un domeniu limitat, atunci curba G/T funcţie de $1/T$ ar trebui să fie o dreaptă cu panta H. Se va vedea utilitatea acestui rezultat în capitolul 9.

Exerciţiul E5.3. Să se găsească ecuaţia pentru dependenţa de temperatură a lui A, care corespunde celei deduse pentru G. $[(\partial(A/T)/\partial(1/T))_V = U]$

Ecuaţia Gibbs-Helmholtz este cea mai utilă când se aplică proceselor ce includ transformări de stare fizică si reacţii chimice la presiune constantă. Atunci, $\Delta G = G_\mathrm{f} - G_\mathrm{i}$ fiind variaţia energiei Gibbs între starea iniţială şi finală; cum ecuaţia se aplică atât pentru G_f cât şi pentru G_i, se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p\right)=-\frac{\Delta H}{T^2} \qquad (11)$$

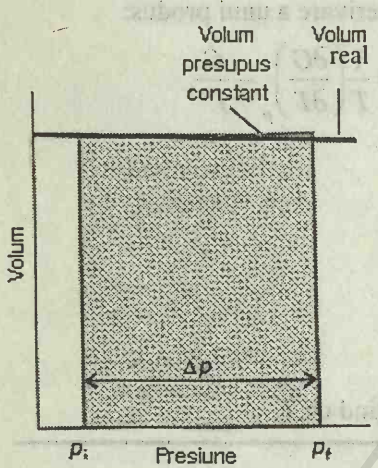


Fig. 5.3. Diferenţa de energie Gibbs a unui lichid sau solid la două presiuni este egală cu aria dreptunghiului indicat. Presupunem că variaţia de volum cu presiunea este neglijabilă.

Dependenţa de presiune a energiei Gibbs

Să considerăm acum variaţia energiei libere cu presiunea. Pentru a găsi energia Gibbs la o presiune în funcţie de valoarea sa la altă presiune, la temperatură constantă, se integrează ec. 6, cu $\mathrm{d}T = 0$:

$$G(p_\mathrm{f}) = G(p_\mathrm{i}) + \int_{p_\mathrm{i}}^{p_\mathrm{f}} V\mathrm{d}p \qquad (12)$$

Pentru un lichid sau solid, volumul variază puţin cu variaţia presiunii (Fig. 5.3) şi deci V poate fi considerat constant şi scos de sub integrală. Atunci, pentru mărimi molare:

$$G_{\mathrm{m,f}} = G_{\mathrm{m,i}} + (p_\mathrm{f} - p_\mathrm{i})V_\mathrm{m} = G_{\mathrm{m,i}} + V_\mathrm{m}\Delta p \qquad (13)$$

În condiţii normale de laborator $V_\mathrm{m}\Delta p$ este foarte mic, cum s-a văzut din exemplul 5.2, şi poate fi neglijat. Deci se poate presupune că, în general, energia Gibbs a solidelor şi lichidelor este independentă de presiune. Totuşi, dacă suntem interesaţi în probleme geofizice, atunci, cum presiunile în interiorul Pământului sunt foarte mari, efectul lor asupra energiei Gibbs nu mai poate fi neglijat şi trebuie folosită ecuaţia 13. Dacă presiunile sunt atât de mari încât există variaţii semnificative de volum, trebuie să folosim expresia completă, ec. 12.

Exemplul 5.4. *Calcularea efectului presiunii şi temperaturii asupra lui* ΔG

Presiunea din interiorul Pământului este probabil peste 3×10^3 kbari, iar temperatura este de cca. 4×10^3 °C. Să se evalueze variaţia lui ΔG plecând de la scoarţă spre centru, pentru un proces în care $\Delta V = +1{,}0\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$ şi $\Delta S = +2{,}1\ \mathrm{JK^{-1}\ mol^{-1}}$.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Metoda. Întrucât $(\partial\,\Delta G/\partial p)_T = \Delta V$ şi $(\partial\Delta G/\partial T)_p = -\Delta S$, se poate folosi $d(\Delta G) = (\Delta V)dp$ şi $d(\Delta G) = -(\Delta S)dT$. Pentru variaţii de presiune şi temperatură (δp şi δT, respectiv) care sunt suficient de mici pentru a lăsa valorile ΔV şi ΔS neschimbate, aceste relaţii sunt aproximativ:

$$\delta(\Delta G) \approx \Delta V \times \delta p \qquad \delta(\Delta G) \approx -\Delta S \times \delta T$$

şi deci se va estima variaţia totală ca suma celor două contribuţii.

Rezolvare. Variaţia totală este:

$$\Delta G_{(micz)} - \Delta G_{(scoarţă)} = \Delta V \times \{p_{(micz)} - p_{(scoarţă)}\} - \Delta S \times \{T_{(micz)} - T_{(scoarţă)}\} =$$
$$= 3 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1} - 8 \text{ kJ mol}^{-1} = 3 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Comentariu. Efectul presiunii predomină şi conduce la o modificare foarte mare a lui ΔG pentru proces. Acesta este motivul termodinamic pentru care materialele îşi schimbă forma la mari adâncimi în interiorul Pământului.

Exerciţiul E5.4. Să se calculeze diferenţa de energie molară Gibbs dintre partea de sus şi cea de jos a coloanei de mercur dintr-un barometru. Densitatea mercurului este 13,6 g cm^{-3}. [+1,5 J mol^{-1}]

Volumele molare ale gazelor sunt mari şi deci termenul corectiv poate fi mare chiar la diferenţe mici de presiune. În plus, pentru că volumul depinde puternic de presiune, nu poate fi considerat constant în integrala din ec. 12 (Fig. 5.4). Pentru un gaz perfect, se substituie $V = nRT/p$ în integrală şi se găseşte:

$$G(p_f) = G(p_i) + nRT\int_{p_i}^{p_f}\frac{dp}{p} = G(p_i) + nRT\ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) \qquad (14)^o$$

Această expresie arată că la creşterea presiunii de 10 ori la temperatura camerei, energia molară Gibbs creşte cu cca. 6 kJ mol^{-1}.

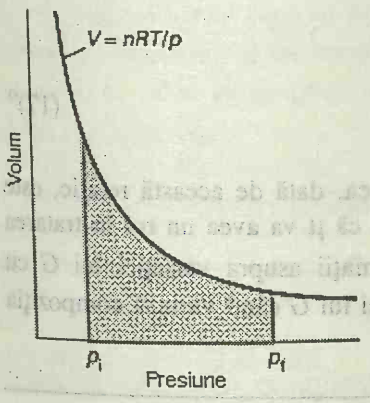


Fig. 5.4. Diferenţa de energie Gibbs pentru un gaz perfect la două presiuni este egală cu aria indicată, de sub izoterma gazului perfect.

POTENŢIAL CHIMIC

Acum ne vom îndrepta atenţia de la energia Gibbs la o altă mărime, potenţial chimic, strâns legată de prima şi care va juca rolul central în tratarea tuturor echilibrelor, inclusiv a echilibrului chimic (din capitolul 9). Mai întâi, se va introduce potenţialul chimic al unei substanţe pure, în particular, potenţialul chimic al unui gaz perfect. În această etapă, introducerea sa nu va apărea mai mult decât o simplă schimbare de notaţie. Cu toate acestea însă, definiţia pregăteşte bazele pentru introducerea (în §5.4) a potenţialului chimic al unei substanţe într-un amestec (inclusiv al unui amestec de reacţie), care este un concept general şi deosebit de puternic.

5.3. Potenţialul chimic al unei substanţe pure

Potenţialul chimic μ al unei substanţe pure se defineşte ca:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} \tag{15}$$

Adică, potenţialul chimic arată *modul în care variază energia Gibbs a unui sistem la adăugarea unui mol de substanţă*: dacă $\mu > 0$, energia Gibbs creşte cu creşterea lui n. Pentru o substanţă pură, energia Gibbs este simplu $G = n \times G_m$, deci:

$$\mu = \left(\frac{\partial (nG_m)}{\partial n}\right)_{p,T} = G_m$$

şi potenţialul chimic este acelaşi cu energia molară Gibbs.

S-a arătat că G_m pentru un solid sau lichid depinde puţin de presiune (ec. 13) şi acelaşi lucru este valabil şi pentru potenţialul chimic. Dar, energia molară Gibbs a unui gaz depinde apreciabil de presiune şi putem adapta ec. 14 pentru a arăta cum variază potenţialul chimic al unui gaz perfect. Pentru aceasta, notăm că un gaz perfect este în starea lui standard când presiunea sa este p^θ (adică 1 bar) şi energia sa Gibbs este atunci G^θ. Conform ec. 14, la orice altă presiune p, energia sa Gibbs G este:

$$G = G^\theta + nRT \ln\left(\frac{p}{p^\theta}\right) \tag{16}^o$$

Din ec. 15 rezultă că, pentru un gaz perfect,

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln\left(\frac{p}{p^\theta}\right) \tag{17}^o$$

Variaţia potenţialului chimic cu presiunea, dată de această relaţie, este ilustrată în Fig. 5.5. Se poate deja prevedea că μ va avea un rol în tratarea echilibrelor chimice, întrucât conţine informaţii asupra variaţiei lui G cu cantitatea de substanţă şi deci asupra variaţiei lui G când variază compoziţia unui sistem.

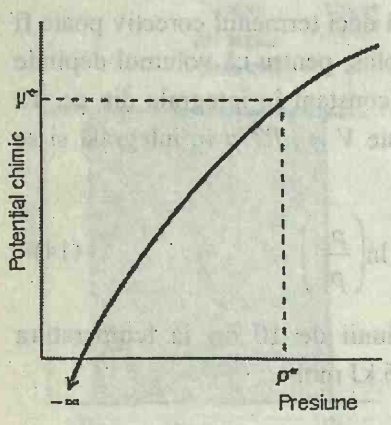


Fig. 5.5. Potenţialul chimic al unui gaz perfect variază cu ln$p$, iar starea standard este atinsă când $p = p^\theta$. Notăm că la $p \to 0$, μ devine infinit negativ.

Exemplul 5.5. *Calcularea variaţiei potenţialului chimic*

Să se calculeze variaţia potenţialului chimic pentru evaporarea apei la 1 bar şi 25°C.

Metoda. Pentru o substanţă pură, variaţia potenţialului chimic este aceeaşi cu variaţia energiei molare Gibbs. Prin urmare, cum atât lichidul cât şi vaporii sunt în stările lor standard, se pot folosi datele din tabelul 2.12 pentru transformarea: $H_2O\,(l) \to H_2O\,(g)$.

Rezolvare. Variaţia energiei molare Gibbs standard este:

$$\Delta G_m^\theta = \Delta_f G^\theta(H_2O, g) - \Delta_f G^\theta(H_2O, l) = (-228{,}57\,\text{kJ mol}^{-1}) - (-237{,}13\,\text{kJ mol}^{-1}) =$$
$$= +8{,}56\,\text{kJ mol}^{-1}$$

Adică, potenţialul chimic al apei vapori la 1 bar şi 25°C este cu 8,56 kJ mol^{-1} mai mare decât acela al apei lichide în aceleaşi condiţii.

Comentariu. Valoarea mai mare a potenţialului chimic al vaporilor este în

concordanţă cu intuiţia chimică a faptului că vaporii de apă sunt mai activi chimic decât apa lichidă. Vom preciza această idee mai departe.

Exerciţiul E5.5. Care este variaţia potenţialului chimic al unui lichid pur când se evaporă la punctul său de fierbere ? [0]

5.4. Potenţialul chimic al unei substanţe într-un amestec

Într-un sistem deschis (în care poate varia compoziţia) energia Gibbs depinde şi de presiune şi de temperatură. Astfel, G poate varia când variază p, T, şi compoziţia şi, pentru un sistem binar cu componenţii 1şi 2, variaţia sa este:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} dn_2 \quad (18)$$

Această expresie impresionantă arată doar că G poate varia când variază oricare din cele patru variabile care îl definesc.

Pentru clarificare, trebuie mai întâi simplificată notaţia. În prima etapă, se consideră variaţia elementară a lui G cu presiunea şi temperatura, la compoziţie constantă:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} dT$$

Se ştie deja că, în aceste condiţii $dG = Vdp - SdT$. Prin urmare, dG fiind o diferenţială exactă, pot fi identificaţi coeficienţii:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} = -S$$

Aceste relaţii sunt similare cu cele din ec. 7, dar sunt ceva mai complicate, întrucât precizează explicit compoziţia constantă.

Coeficienţii diferenţiali rămaşi pot fi uşor recunoscuţi ca versiuni mai elaborate ale potenţialului chimic al unei singure substanţe. În particular, coeficienţii în raport cu compoziţia sunt, prin definiţie, potenţialele chimice ale substanţelor într-un amestec:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} = \mu_1 \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} = \mu_2$$

Astfel, potenţialul chimic μ_1 exprimă variaţia lui G la adăugarea substanţei 1 în sistem (la presiune, temperatură şi cantitatea din substanţa 2 constante); μ_2 reprezintă acelaşi lucru la adăugarea substanţei 2.

Potenţialele chimice depind de compoziţia amestecului. De exemplu, adăugarea a 10^{-3} moli CH_3OH (o cantitate aproape infinit mică de metanol) la 1 L de amestec de 20 procente de masă metanol/apă conduce la o variaţie totală a lui G diferită de variaţia produsă de adăugarea aceleiaşi cantităţi de CH_3OH la un amestec de 80%.

În general, **potenţialul chimic al unei substanţe J**, se defineşte ca:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{p,T,n'} \qquad (19)$$

unde indicele n' arată că (cu excepţia lui J) cantităţile tuturor celorlalţi componenţi sunt constante. Introducerea acestor concluzii în ec. 18 (şi lăsând posibilitatea de existenţă a mai multor componenţi) conduce la:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots = Vdp - SdT + \sum_J \mu_J dn_J \qquad (20)$$

Aceasta este **ecuaţia fundamentală a termodinamicii chimice**. Implicaţiile şi consecinţele sale sunt examinate şi dezvoltate în următoarele cinci capitole.

La presiune şi temperatură constante, ecuaţia 20 se simplifică în:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots = \sum_J \mu_J dn_J$$

În § 4.8 s-a arătat că, în aceleaşi condiţii, $dG = dw_{e,max}$. Prin urmare:

$$dw_{e,max} = \sum_J \mu_J dn_J \qquad \text{(la } p, T \text{ constante)} \qquad (21)$$

Adică, lucrul de neexpansiune poate proveni din variaţia compoziţiei unui sistem care nu este la echilibru intern. De exemplu, într-o celulă electrochimică, reacţia chimică se desfăşoară în două locuri distincte (la cei doi electrozi). Celula nu este în echilibru intern, iar lucrul electric pe care îl efectuează poate fi urmărit prin variaţia compoziţiei sale, la formarea produşilor din reactanţi.

5.5. Semnificaţia mai generală a lui μ

Potenţialul chimic indică mai mult decât variaţia lui G cu compoziţia. Întrucât:

$$G = U + pV - TS$$

o variaţie infinitezimală oarecare a lui U pentru un sistem de compoziţie variabilă poate fi scrisă astfel:

$$dU = -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG = -pdV - Vdp + SdT + TdS + (Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots) = -pdV + TdS + (\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots)$$

Aceasta reprezintă generalizarea ecuaţiei 1 ($dU = TdS - pdV$) pentru sisteme în care poate varia compoziţia. Rezultă că, la volum şi entropie constante:

$$dU = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots = \sum_J \mu_J dn_J$$

şi, deci:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J}\right)_{S,V,n'} \qquad (22a)$$

Prin urmare, potenţialul chimic arată nu numai variaţia lui G cu compoziţia, ci indică şi variaţia energiei interne la variaţia compoziţiei (dar într-un set diferit de condiţii). În acelaşi fel este uşor să se arate şi că:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J}\right)_{S,p,n'} \tag{22b}$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J}\right)_{V,T,n'} \tag{22c}$$

Se constată deci că μ_J arată modul în care toate proprietăţile termodinamice extensive *U*, *H*, *A* şi *G* depind de compoziţie. De aceea potenţialul chimic este atât de important în chimie.

GAZE REALE - FUGACITATEA

În diferite etape din dezvoltarea chimiei fizice este necesar să trecem de la tratarea sistemelor ideale la sistemele reale. Un astfel de procedeu s-a folosit în capitolul 1, când ne-am îndreptat atenţia de la gazele perfecte la gazele reale. În multe cazuri este preferabil să se facă trecerea prin păstrarea formei expresiilor deduse pentru sistemul idealizat, astfel încât ecuaţiile se păstrează cât mai mult posibil, iar abaterile de la comportarea ideală pot fi exprimate cât mai simplu. Vom ilustra acum un astfel de procedeu, arătând modul în care expresiile deduse pentru gaze perfecte, în particular ec. 17 pentru potenţialul chimic al unui gaz perfect, pot fi adaptate pentru a descrie gazele reale.

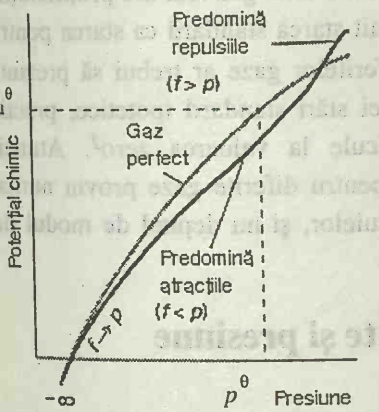


Fig. 5.6. Potenţialul chimic al unui gaz real. Când $p \to 0$, μ coincide cu valoarea pentru un gaz perfect (linia mai ştearsă). Dacă predomină forţele atractive (la presiuni intermediare), potenţialul chimic este mai mic decât pentru un gaz perfect şi moleculele au o tendinţă mai mică de a "scăpa". La presiuni mari, când predomină forţele repulsive, potenţialul chimic al unui gaz real este mai mare decât acela pentru un gaz perfect. Tendinţa de a "scăpa" este crescută.

Dependenţa de presiune a potenţialului chimic al unui gaz real poate arăta ca aceea ilustrată în Fig. 5.6. Pentru a adapta ec. 17 la acest caz se înlocuieşte presiunea reală *p* cu o presiune *efectivă*, numită **fugacitate** *f* şi se poate scrie:

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln\left(\frac{f}{p^\theta}\right) \tag{23}$$

Termenul de "fugacitate" provine din limba latină, cu sensul de "tendinţă de scăpare"; fugacitatea are aceleaşi dimensiuni cu presiunea. În capitolele următoare se vor deduce expresiile termodinamice exacte în funcţie de potenţialele chimice, şi deci în funcţie de fugacităţi. De exemplu, deşi se cunoaşte din chimia elementară că pentru o reacţie chimică,

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

constanta de echilibru poate fi scrisă în forma:

$$K = \frac{p_{HBr}^2}{p_{H_2} p_{Br_2}}$$

unde p_J este presiunea parţială a substanţei J, această expresie este aproximativă. Expresia termodinamică exactă este:

$$K = \frac{f_{HBr}^2}{f_{H_2} f_{Br_2}}$$

unde f_J este fugacitatea speciei J. Deşi ultima expresie este exactă, ea este utilă numai dacă se cunoaşte corelaţia dintre fugacităţi şi presiunile parţiale. De aceasta ne vom ocupa în continuare.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.6. Stări standard ale gazelor reale

Un gaz perfect este în starea sa standard dacă presiunea sa este p^θ (adică 1 bar): presiunea provine numai din energia cinetică a moleculelor şi nu există forţe intermoleculare de care să se ţină seama. Vom prelua această definire "numai prin energia cinetică" pentru un gaz real, descriindu-l ca o stare ipotetică în care au dispărut toate forţele intermoleculare:

Starea standard pentru un gaz real este o stare ipotetică în care gazul este la o presiune p^θ şi se comportă perfect.

Conform acestei definiţii, starea standard a unui gaz real are proprietăţile simple ale unui gaz perfect. Dacă am definit starea standard ca starea pentru care $f = p^\theta$, atunci stările standard ale diferitelor gaze ar trebui să prezinte proprietăţi relativ complexe. Alegerea unei stări standard ipotetice, practic standardizează interacţiunile dintre particule la valoarea zero[2]. Atunci, diferenţele potenţialului chimic standard pentru diferite gaze provin numai din structura internă şi proprietăţile moleculelor, şi nu depind de modul de interacţiune dintre ele.

5.7. Relaţia dintre fugacitate şi presiune

Se va scrie fugacitatea în forma:

$$f = \varphi p \tag{24}$$

unde φ este **coeficientul de fugacitate**, adimensional. În general, φ depinde de natura gazului, presiune şi temperatură, Atunci:

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln\left(\frac{p}{p^\theta}\right) + RT \ln\varphi$$

Cum μ^θ se referă la un gaz ipotetic "numai cu energie cinetică", iar termenul ln (p/p^θ) este acelaşi ca pentru un gaz perfect, termenul $RT \ln\varphi$ trebuie să exprime în întregime efectul tuturor forţelor intermoleculare.

Întrucât toate gazele devin perfecte când presiunea tinde spre zero (deci $f \to p$, când $p \to 0$), se ştie că:

$\varphi \to 1$ când $p \to 0$

Se va arăta acum că, la o presiune oarecare p, coeficientul de fugacitate al unui gaz este dat de expresia:

$$\ln\varphi = \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p}\right) dp \tag{25}$$

unde Z este factorul de compresibilitate a gazului ($Z = pV_m/RT$ - mărime introdusă în §1.4). Ecuaţia 25 este o expresie explicită pentru coeficientul de fugacitate la orice presiune p şi, deci, prin ec. 24, pentru fugacitatea gazului la acea presiune.

[2] O altă alegere a stării standard ca starea unui gaz la presiunea zero, când cu siguranţă se comportă perfect, intră în dificultate, întrucât (din ec. 7) $\mu \to -\infty$ când $p \to 0$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

JUSTIFICARE

Ecuaţia 12 este valabilă pentru toate gazele, indiferent dacă sunt reale sau perfecte. Exprimând-o prin mărimi molare şi folosind apoi ec. 23 se obţine:

$$\int_{p'}^{p} V_m \mathrm{d}p = \mu - \mu' = RT \ln\left(\frac{f}{f'}\right)$$

În această expresie, f este fugacitatea când presiunea este p, iar f' este fugacitatea când presiunea este p'. Dacă gazul ar fi perfect, se poate scrie:

$$\int_{p'}^{p} V_{gp,m} \mathrm{d}p = \mu_{gp} - \mu'_{gp} = RT \ln\left(\frac{p}{p'}\right)$$

unde indicele gp desemnează mărimi referitoare la un gaz perfect. Scăzând cele două ecuaţii se obţine:

$$\int_{p'}^{p} (V_m - V_{gp,m})\mathrm{d}p = RT\left\{\ln\left(\frac{f}{f'}\right) - \ln\left(\frac{p}{p'}\right)\right\}$$

care se poate rearanja în:

$$\ln\left(\frac{f}{p} \times \frac{p'}{f'}\right) = \frac{1}{RT}\int_{p'}^{p} (V_m - V_{gp,m})\mathrm{d}p$$

Când $p' \to 0$, gazul se comportă perfect şi f' devine egal cu presiunea p'. Prin urmare, $f'/p' \to 1$, când $p' \to 0$. Dacă se ia această limită (ceea ce înseamnă să se pună $f'/p' = 1$ în stânga şi $p' = 0$ în dreapta), atunci ultima ecuaţie devine:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{1}{RT}\int_{0}^{p} (V_m - V_{gp,m})\mathrm{d}p$$

Atunci cu $\varphi = f/p$,

$$\ln\varphi = \frac{1}{RT}\int_{0}^{p} (V_m - V_{gp,m})\mathrm{d}p$$

Pentru un gaz perfect $V_{gp,m} = RT/p$. Pentru un gaz real, $V_m = RTZ/p$, unde Z este factorul de compresibilitate. Prin urmare:

$$\ln\varphi = \int_{0}^{p}\left(\frac{Z-1}{p}\right)\mathrm{d}p$$

care este ecuaţia 25.

Pentru evaluarea lui φ din ecuaţia 25 sunt necesare date experimentale pentru factorul de compresibilitate, de la presiuni foarte joase până la presiunea de interes. Câteva informaţii de acest fel sunt disponibile în tabele numerice, în care caz integrala poate fi evaluată numeric. Uneori se dă o expresie algebrică pentru Z (de exemplu dintr-o ecuaţie de stare, tabelul 1.6)

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

şi integrala se poate evalua analitic. Astfel, dacă se cunosc coeficienţii viriali pentru gaz, se poate obţine fugacitatea folosind expresia:

$$\ln\varphi = B'p + \tfrac{1}{2}C'p^2 + \ldots$$

Această expresie s-a obţinut prin evaluarea explicită a ec. 25.

Exemplul 5.6 *Calculul fugacităţii*

Presupunem că se pot neglija interacţiunile atractive dintre particulele de gaz şi se găseşte o expresie pentru fugacitatea unui gaz van der Waals. Să se evalueze valoarea sa pentru amoniac la 10,00 atm şi 298,15 K.

Metoda. Se porneşte de la ec. 25. Pentru evaluarea integralei este necesară o expresie analitică a lui Z, care poate fi obţinută din ecuaţia de stare. Se ştie din §1.5 că parametrul van der Waals a reprezintă atracţia dintre molecule, şi deci poate fi pus egal cu zero în acest calcul.

Rezolvare. Prin neglijarea lui a, ecuaţia van der Waals devine:

$$p = \frac{RT}{V_m - b}$$

şi deci:

$$Z = 1 + \frac{bp}{RT}$$

Integrala căutată este prin urmare:

$$\int_0^p \left(\frac{Z-1}{p}\right) \mathrm{d}p = \int_0^p \frac{b}{RT}\,\mathrm{d}p = \frac{bp}{RT}$$

În consecinţă, din ecuaţiile 24 şi 25, fugacitatea la presiunea p este:

$$f = p \times e^{bp/RT}$$

Din tabelul 1.5, $b = 3{,}707\times10^{-2}$ L mol^{-1}, astfel încât $bp/RT = 0{,}015$, conducând la:

$$f = (10{,}00\,\text{atm}) \times e^{0{,}015} = 10{,}15\,\text{atm}$$

Comentariu. Efectul termenului repulsiv (reprezentat prin coeficientul b din ecuaţia van der Waals) este de a creşte fugacitatea deasupra presiunii, şi deci presiunea efectivă a gazului - "tendinţa sa de a scăpa" - este mai mare decât dacă ar fi fost perfect.

Exerciţiul E5.6. Să se găsească o expresie pentru coeficientul de fugacitate când predomină interacţiunea atractivă într-un gaz van der Waals, iar presiunea este suficient de mică pentru a face aproximarea $4ap/(RT)^2 \ll 1$. Să se evalueze fugacitatea pentru amoniac. [$\ln\varphi = -ap/(RT)^2$; 9,33 atm]

Din Fig. 1.17 este clar că, pentru majoritatea gazelor, $Z < 1$ până la presiuni moderate, dar $Z > 1$ la presiuni mai mari. Dacă $Z < 1$ pe tot domeniul de integrare, atunci integrantul din ec. 25 este negativ şi $\varphi < 1$. Aceasta implică faptul că $f < p$ (moleculele tind să se îngrămădească împreună) şi că

potenţialul chimic al gazului este mai mic decât cel al unui gaz perfect (Fig. 5.6). La presiuni mai mari, domeniul în care $Z > 1$ poate să predomine faţă de domeniul cu $Z < 1$. Integrala este atunci pozitivă, $\varphi > 1$ şi $f > p$ (interacţiunile repulsive sunt predominante şi tind să desfacă particulele). Acum, potenţialul chimic al gazului este mai mare decât acela al unui gaz perfect de aceeaşi presiune.

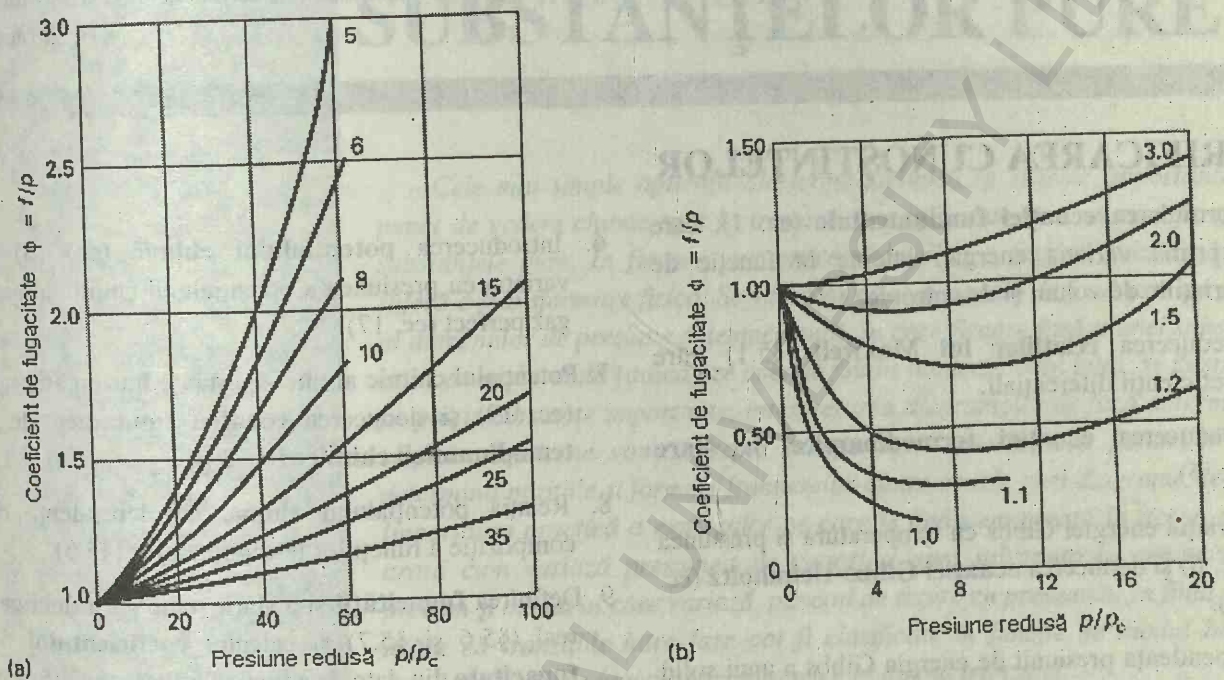


Fig. 5.7. Coeficientul de fugacitate al unui gaz van der Waals a fost reprezentat folosind variabilele reduse ale gazului. Pe curbe este notată temperatura redusă $T_r = T/T_c$.

Fig. 5.7, care a fost calculată folosind ecuaţia de stare van der Waals completă, arată modul în care depinde fugacitatea de presiune, în funcţie de variabilele sale reduse (§1.6). Întrucât constantele critice se dau în tabelul 1.5, graficul poate fi folosit pentru evaluarea rapidă a fugacităţilor pentru un mare număr de gaze. Tabelul 5.2 prezintă unele valori explicite pentru azot.

Tabelul 5.2. Fugacitatea azotului la 273 K

p/atm	f/atm
1	0.99955
10	9.9560
100	97.03
1000	1839

Exemplul 5.7. *Evaluarea fugacităţilor unui gaz*

Să se estimeze fugacitatea azotului la 500 atm şi 0°C.

Metoda. Pentru a folosi graficele din figura 5.7 trebuie să determinăm presiunea şi temperatura redusă a gazului, deci trebuie să începem prin calcularea $p_r = p/p_c$ şi $T_r = T/T_c$, unde p_c şi T_c sunt presiunea şi respectiv temperatura critică.

Rezolvare. Presiunea şi temperatura critică a azotului fiind 33,5 atm şi 126,2 K, presiunea şi temperatura redusă a probei sunt:

$$p_r = \frac{500\,\text{atm}}{33{,}5\,\text{atm}} = 14{,}9$$

$$T_r = \frac{273\,\text{K}}{126{,}2\,\text{K}} = 2{,}16$$

Aceste valori corespund la aproximativ $\varphi = 1{,}15$ din figura 5.7 b, deci fugacitatea

azotului este aproximativ

$$f = 1{,}15 \times 500 \text{ atm} = 575 \text{ atm}$$

în condiţiile stabilite.

Comentariu. Întrucât $\varphi > 1$, contribuţiile repulsive sunt predominante pentru azot la 500 atm şi 0°C.

Exerciţiul E5.7. Să se estimeze fugacitatea dioxidului de carbon la 90°C şi 580 atm [230 atm]

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Formularea **ecuaţiei fundamentale** (ec. 1), care exprimă variaţia energiei interne în funcţie de variaţiile de volum şi de entropie.
2. Deducerea **relaţiilor lui Maxwell** (§5.1) între coeficienţii diferenţiali.
3. Deducerea **ecuaţiei termodinamice de stare** (ec. 5).
4. Variaţia energiei Gibbs cu temperatura şi presiunea (ec. 6) şi deducerea **ecuaţiei Gibbs-Helmholtz** (ec. 10).
5. Dependenţa presiunii de energia Gibbs a unui solid sau lichid (ec. 13) şi a unui gaz perfect (ec. 14).
6. Introducerea **potenţialului chimic** (ec. 15) şi variaţia cu presiunea a potenţialului chimic al unui gaz perfect (ec. 17)
7. Potenţialul chimic al unei substanţe într-un amestec (ec. 19) şi deducerea **ecuaţiei fundamentale** a **temodinamicii chimice** (ec. 20).
8. Relaţia potenţialului chimic cu dependenţa de compoziţie a funcţiilor termodinamice (§5.5).
9. Definirea **fugacităţii** şi a stării standard a unui gaz real (§5.6 şi §5.7) şi calculul **coeficientului de fugacitate** din date de compresibilitate (ec. 25).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6 TRANSFORMĂRI FIZICE ALE SUBSTANŢELOR PURE

Diagrame de fază
6.1. Frontiere de fază
6.2. Diagrame de fază ale solidelor pure

Stabilitatea fazelor şi tranziţii de fază
6.3. Dependenţa stabilităţii de condiţii
6.4. Poziţia curbelor de echilibru între faze
6.5. Clasificarea Ehrenfest a tranziţiilor de fază

Verificarea cunoştinţelor

Cele mai simple aplicaţii ale termodinamicii la sisteme importante din punct de vedere chimic sunt la tratarea tranziţiilor de fază pe care le suferă substanţele pure. În fiecare, caz procesul implică o singură substanţă care suferă o transformare fizică. Se va arăta că o diagramă de fază este un grafic al domeniilor de presiune şi temperatură, în care fiecare fază a unei substanţe este cea mai stabilă (adică are energia Gibbs minimă). Mai întâi, se ilustrează pe patru substanţe importante, interpretarea diagramelor de fază determinate empiric. Apoi, ne vom îndrepta atenţia spre considerarea factorilor care determină poziţiile şi formele frontierelor dintre zonele unei diagrame de fază. Importanţa practică a expresiilor pe care le deducem constă în aceea că ele arată cum variază presiunea de vapori a unei substanţe cu temperatura, precum şi modul în care variază punctul de topire cu presiunea. În final, se va arăta că tranziţiile între faze pot fi clasificate în funcţie de modul în care variază o serie de funcţii termodinamice în timpul tranziţiei.

Fierberea, solidificarea, conversia grafitului în diamant sunt exemple de transformări de fază fără variaţia compoziţiei chimice. În acest capitol se vor descrie astfel de procese termodinamice folosind ca principiu de orientare tendinţa sistemelor la temperatură şi presiune constantă de a-şi minimiza energia Gibbs. Întrucât avem de-a face cu substanţe pure, energia molară Gibbs a sistemului este aceeaşi cu potenţialul chimic μ, astfel încât tendinţa de transformare este în sensul scăderii potenţialului chimic. Se vede încă o dată că proprietăţile potenţialului chimic reflectă numele său; întrucât o transformare spontană este însoţită de scăderea energiei Gibbs, o substanţă pură cu un potenţial chimic mare are o tendinţă spontană de a trece într-o stare cu potenţial chimic mai mic.

Nu trebuie să uităm că diferitele moduri de exprimare a sensului proceselor spontane decurge din tendinţa sistemului şi a mediului său de a se transforma în sensul unei entropii *totale* mai mari. Deşi un sistem poate căpăta o structură mai ordonată, şi deci entropia sa scade, ca în cazul îngheţării unui lichid într-un solid, acea tranziţie va fi însoţită de o creştere de entropie în mediu, ca urmare a căldurii degajate în el. După cum se va vedea, sub o anumită temperatură, creşterea de entropie în mediu poate fi mai mare decât scăderea de entropie în sistem, iar tranziţia este atunci spontană, chiar

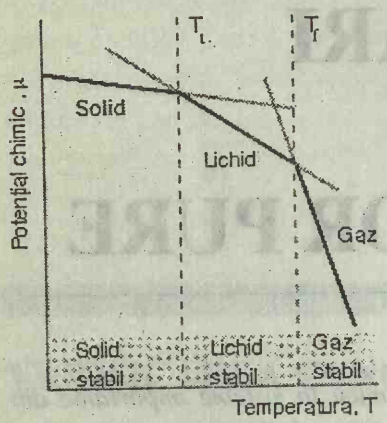


Fig. 6.1. Dependenţa schematică de temperatură a potenţialului chimic al fazelor solidă, lichidă şi gazoasă ale unei substanţe (în practică, liniile sunt curbe). Faza cu potenţialul chimic cel mai mic la o temperatură specificată este faza cea mai stabilă la acea temperatură. Temperaturile de tranziţie, temperaturile de topire şi de fierbere, sunt temperaturile la care potenţialele chimice ale celor două faze sunt egale.

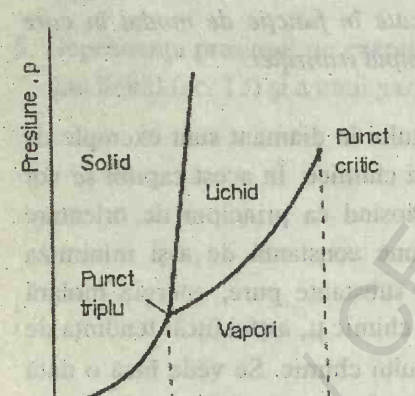


Fig. 6.2. Pe această diagramă de fază sunt indicate regiunile de presiune şi temperatură în care este stabil solidul, lichidul sau gazul. De exemplu, faza solidă este faza cea mai stabilă la temperaturi joase şi presiuni ridicate. În paragrafele următoare vom localiza frontierele precise dintre regiuni.

dacă produce o creştere în ordinea sistemului.

O **fază** a unei substanţe este o formă de materie complet uniformă atât în compoziţie cât şi în starea fizică (cuvântul **fază** provine de la cuvântul grecesc pentru "înfăţişare"). Astfel, vorbim despre fazele solidă, lichidă şi gazoasă ale unei substanţe, precum şi de diferitele sale faze solide (cum este fosforul alb şi fosforul roşu)

O **tranziţie de fază** sau conversia spontană a unei faze într-alta, are loc la o temperatură caracteristică pentru o presiune dată. Astfel, la 1 atm, gheaţa este faza stabilă a apei sub 0^oC, dar peste 0^oC, lichidul este mai stabil. Această diferenţă arată că, sub 0^oC, potenţialul chimic al gheţii este mai mic decât acela al apei lichide $\mu(s) < \mu(l)$ (Fig. 6.1), şi că, peste 0^oC, $\mu(l) < \mu(s)$.

Temperatura de tranziţie este temperatura la care cele două potenţiale chimice coincid şi $\mu(s) = \mu(l)$.

La considerarea tranziţiilor de fază este totdeauna important să se facă distincţia între termodinamica tranziţiei şi viteza cu care aceasta are loc. O tranziţie prevăzută termodinamic să fie spontană, poate avea loc prea lent pentru a fi semnificativă în practică. De exemplu, la temperaturi şi presiuni normale, potenţialul chimic al grafitului este mai mic decât al diamantului, deci există o tendinţă termodinamică de conversie a diamantului în grafit. Cu toate acestea, pentru ca această tranziţie să aibă loc, atomii de C trebuie să-şi schimbe locurile, proces extrem de lent într-un solid, cu excepţia temperaturilor ridicate. Viteza de atingere a echilibrului este o problemă *cinetică* şi este în afara obiectului termodinamicii. În gaze şi lichide, mobilităţile moleculelor permit tranziţiilor de fază să aibă loc rapid, dar în solide instabilitatea termodinamică poate fi îngheţată. Fazele instabile termodinamic, care persistă pentru că tranziţia este împiedicată cinetic, se numesc **faze metastabile**. Diamantul este o fază metastabilă a carbonului în condiţii normale. Fazele metastabile se spune uneori că sunt **stabile cinetic** pentru a le distinge de cele stabile termodinamic.

DIAGRAME DE FAZĂ

Diagrama de fază a unei substanţe indică regiunile de presiune şi temperatură în care diferitele sale faze sunt stabile termodinamic (Fig. 6.2). Frontierele între regiuni, **frontierele de fază**, arată valorile p şi T la care două faze coexistă în echilibru. După cum se va vedea, frontiera de faze lichid-vapori este o curbă a presiunii de vapori a lichidului în funcţie de temperatură, iar frontiera solid-vapori este o curbă a presiunii de vapori la sublimare în funcţie de temperatură.

6.1. Frontiere de fază

Considerăm o probă dintr-un lichid pur, într-un vas închis, de volum constant. Presiunea vaporilor în echilibru cu faza sa condensată la o temperatură specificată se numeşte presiune de vapori a substanţei la acea temperatură (Fig. 6.3). Deci, cum s-a anticipat mai sus, frontierele de fază

Fig. 6.3. Presiunea de vapori a unui lichid sau solid este presiunea exercitată de vaporii în echilibru cu faza condensată.

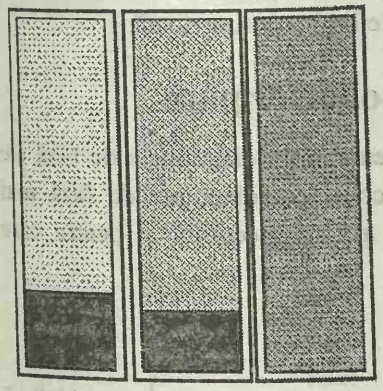


Fig. 6.4. (a) Un lichid în echilibru cu vaporii săi. (b) Când un lichid este încălzit într-un container închis, densitatea fazei de vapori creşte, iar aceea a fazei lichide scade uşor. (Scăderea *cantităţii* de lichid este rezultatul evaporării). (c) Se ajunge la un stadiu în care cele două densităţi sunt egale şi interfaţa dintre fluide dispare. Aceasta are loc la temperatura critică. Containerul trebuie să fie rezistent: temperatura critică a apei este de 374°C, iar presiunea de vapori este atunci 218 atm.

dintre lichid şi vapori şi dintre solid şi vapori arată cum variază presiunile de vapori ale celor două faze condensate cu temperatura. Presiunea de vapori a unei substanţe creşte cu temperatura, întrucât, la temperaturi mai mari, moleculele pot scăpa mai uşor de interacţiunile atractive care le leagă de vecinii lor în fază condensată.

Puncte critice şi puncte de fierbere

Comportarea unui lichid încălzit într-un vas deschis diferă de aceea a unui lichid într-un vas închis. Într-un vas deschis, lichidul se evaporă la suprafaţa sa când este încălzit. La temperatura la care presiunea sa de vapori este egală cu presiunea externă, evaporarea poate avea loc în tot volumul lichidului, iar vaporii se pot dilata liber în mediu. Condiţia de evaporare liberă în tot lichidul se numeşte **fierbere**. Temperatura la care presiunea de vapori a unui lichid este egală cu presiunea externă se numeşte **temperatură de fierbere** la acea presiune. Notăm că un lichid nu începe dintr-odată să formeze vapori la temperatura sa de fierbere, deoarece, chiar şi la temperaturi mai mici, există un echilibru între lichid şi vaporii săi: la punctul de fierbere presiunea de vapori este destul de mare pentru a respinge atmosfera, iar evaporarea poate avea loc liber. Pentru cazul special al presiunii externe de 1 atm, temperatura de fierbere se numeşte **punct normal de fierbere** T_f. Prin înlocuirea a 1 atm cu 1 bar ca stare standard, există unele avantaje în modificarea definiţiei, astfel încât temperatura de tranziţie se referă la acea presiune; se foloseşte atunci termenul de **punct de fierbere standard**. Întrucât un bar este puţin mai mic decât 1 atm (1,00 bar = 0,987 atm), punctul de fierbere standard al unui lichid este uşor mai scăzut decât punctul său normal de fierbere. Punctul normal de fierbere al apei este 100,0°C; punctul său standard de fierbere este 99,6°C.

Când un lichid se încălzeşte într-un vas închis, nu are loc fierbere. În schimb, temperatura, presiunea de vapori şi densitatea vaporilor cresc continuu (Fig. 6.4). În acelaşi timp, densitatea lichidului scade ca urmare a dilatării sale. Se ajunge la un stadiu în care densitatea vaporilor este egală cu aceea a lichidului rămas, iar suprafaţa dintre cele două faze dispare. Temperatura la care dispare suprafaţa este **temperatura critică** T_c (pe care am întâlnit-o prima dată în §1.4). Presiunea de vapori corespunzătoare este **presiunea critică**, p_c. Aici, şi deasupra acestei temperaturi, o singură fază uniformă ocupă containerul şi nu mai există nici o interfaţă. Adică, deasupra temperaturii critice nu mai există faza lichidă a substanţei.

Puncte de topire şi puncte triple

Temperatura la care, sub o presiune specificată, lichidul şi solidul coexistă în echilibru se numeşte **temperatură de topire**. Întrucât o substanţă se topeşte exact la aceeaşi temnperatură la care îngheaţă, temperatura de topire a unei substanţe este aceeaşi cu **temperatura de soldificare**. Temperatura de solidificare la presiunea de 1 atm se numeşte **punct normal**

de solidificare T_t, iar la presiunea de 1 bar, se numeşte **punct de solidificare standard**. Diferenţele dintre punctele de solidificare normale şi standard sunt practic neglijabile pentru majoritatea scopurilor practice. Punctul normal de solidificare se mai numeşte şi punct normal de topire.

Există un set de condiţii în care toate cele trei faze (solidul tipic, lichidul şi vaporii) coexistă simultan în echilibru. Acesta reprezintă **punctul triplu**, la care cele trei frontiere de fază coincid (acest punct este marcat în Fig. 6.2; temperatura la punctul triplu este notată T_3). Localizarea punctului triplu al unei substanţe pure este în afara controlului nostru: el se află la o singură presiune definită şi o temperatură caracteristică substanţei. Punctul triplu al apei este situat la 273,16 K şi 611 Pa (6,11 mbar, 4,58 Torr), iar cele trei faze ale apei (adică gheaţa, apa lichidă şi vaporii săi) nu mai coexistă în echilibru la nici o altă pereche de temperatură şi presiune. Pe această invarianţă a punctului triplu se bazează folosirea sa în definirea scalei termodinamice de temperatură (§4.6).

După cum se poate vedea din Fig. 6.2, punctul triplu marchează presiunea cea mai scăzută la care poate exista faza lichidă a unei substanţe. Dacă (cum este cazul de obicei) panta frontierei de fază solid-lichid este ca în diagramă, atunci punctul triplu marchează şi temperatura minimă la care poate exista lichidul; temperatura critică este limita sa superioară.

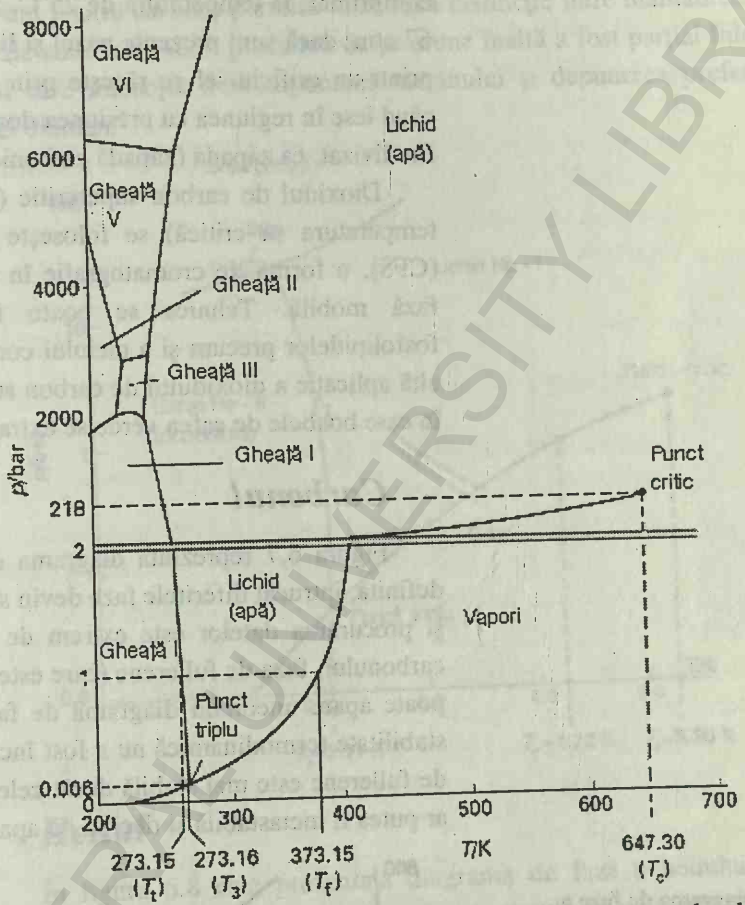
6.2. Diagrame de fază ale solidelor pure

Se vor ilustra acum aceste trăsături generale în diagramele de fază ale substanţelor pure. În capitolul 8 se vor considera diagrame de fază mai complexe, care redau echilibrele de fază ale amestecurilor şi pentru care compoziţia este o variabilă suplimentară.

Apa

Figura 6.5 reprezintă diagrama de faze a apei. Curba lichid-vapori indică modul în care variază presiunea de vapori a apei lichide cu temperatura. Linia solid-lichid arată variaţia temperaturii de topire cu presiunea şi se observă că sunt necesare presiuni enorme pentru a produce modificări semnificative. Observăm că linia are o pantă negativă până la 2 kbar, ceea ce înseamnă că temperatura de topire scade cu creşterea presiunii. Motivul pentru această comportare neobişnuită este scăderea de volum care are loc la topire şi deci, la creşterea presiunii este favorizată trecera solidului în lichid. Scăderea de volum este rezultatul structurii moleculare foarte afânate a gheţii: moleculele de apă sunt menţinute la distanţă (ca şi împreună) prin legăturile de hidrogen dintre ele, dar structura se distruge parţial prin topire şi de aceea lichidul este mai dens decât solidul. Mişcarea gheţarilor poate fi o consecinţă a scăderii temperaturii cu presiunea: gheţarul se topeşte când partea inferioară este presată pe muchiile ascuţite ale pietrelor şi stâncilor şi ca urmare înaintează încet. Totuşi, pentru multe substanţe are loc topirea suprafeţei înainte de punctul normal de topire, şi explicaţia deplasării gheţarilor (şi a patinajului pe

gheaţă) poate fi mai subtilă. Reducerea potenţialului chimic al apei sub acela al gheţii poate proveni din diferenţele în energia de interacţiune dintre apă, gheaţă şi suprafaţa rocii.



g. 6.5. Diagrama de faze perimentală a apei, indicând erite faze solide. Notăm himbarea scalei verticale la 2 bari.

La presiuni mari, devin stabile diferite forme structurale de gheaţă, întrucât legăturile dintre molecule sunt modificate de tensiune. Unele din aceste faze se topesc la temperaturi ridicate (numite gheaţă II, III, V, VI şi VII)[1]. Gheaţa VII de exemplu se topeşte la 100°C dar există numai peste 25 kbar. Observăm că există încă 5 puncte triple în diagramă, în afară de acela în care coexistă gheaţa I cu lichidul şi vaporii. Fiecare din aceste puncte triple are loc la presiuni şi temperaturi fixe, bine definite.

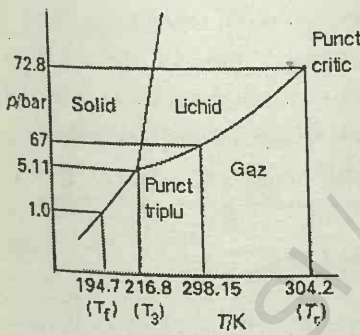


Fig. 6.6. Diagrama de faze experimentală pentru dioxidul de carbon. Se observă că, întrucât punctul triplu este situat deasupra presiunii atmosferice, dioxidul de carbon lichid nu există în condiţii normale (trebuie aplicată o presiune de cel puţin 5,1 bari).

Dioxidul de carbon

În figura 6.6 este arătată diagrama de fază a dioxidului de carbon. Se constată panta pozitivă a frontierei solid-lichid (direcţia acestei linii este caracteristică pentru majoritatea substanţelor) ceea ce arată că temperatura de topire a dioxidului de carbon solid creşte cu creşterea presiunii. Se observă de asemenea că punctul triplu este situat peste 1 atm, şi deci lichidul nu poate exista la presiunea atmosferică normală, indiferent de temperatură, iar solidul

[1] Gheaţa IV a fost considerată ca o altă fază lichidă numită "poliapă".

BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY / CENTRUL UNIVERSITAR

sublimează când este lăsat deschis, (de unde şi numele de "gheaţă uscată"). Pentru a obţine lichidul este necesar să se exercite o presiune de cel puţin 5,11 atm. Cilindrii cu dioxid de carbon conţin în general lichidul sau gazul comprimat; la temperatura de 25°C, aceasta implică o presiune de vapori de 67 atm, dacă sunt prezente gazul şi lichidul în echilibru. Când gazul ţâşneşte printr-un orificiu, el se răceşte prin efect Joule-Thomson, astfel că, atunci când iese în regiunea cu presiunea doar de 1 atm, el condensează într-un solid fin divizat, ca zăpada (zăpadă carbonică).

Dioxidul de carbon supercritic (adică CO_2 comprimat şi încălzit peste temperatura sa critică) se foloseşte în cromatografia cu fluid supercritic (CFS), o formă de cromatografie în care se foloseşte fluidul supercritic ca fază mobilă. Tehnica se poate folosi pentru separarea lipidelor şi fosfolipidelor precum şi a uleiului combustibil în alcani, alchene şi arene. O altă aplicaţie a dioxidului de carbon supercritic este la decofeinizarea cafelei, în care boabele de cafea verde se extrag cu un fluid.

Carbonul

Figura 6.7 reprezintă diagrama de faze a carbonului. Ea nu este clar definită, întrucât diferitele faze devin stabile la temperaturi şi presiuni ridicate şi procurarea datelor este extrem de dificilă. Cea de-a treia fază solidă a carbonului, faza de fullerene (care este un solid compus din molecule de C_{60}) poate apare uneori în diagrama de faze, dar precizarea domeniului său de stabilitate termodinamică nu a fost încă determinat. Încă nu se ştie dacă faza de fullerene este mai stabilă decât celelalte forme alotrope ale carbonului: ea ar putea fi metastabilă şi deci să nu apară în diagrama de fază.

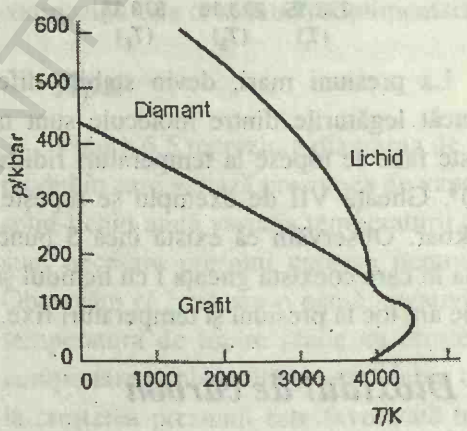


Fig. 6.7. Diagrama de faze a carbonului. Există domenii mari de incertitudine asupra formei exacte a acestei diagrame, întrucât datele sunt dificil de obţinut.

Ca o ilustrare a dificultăţilor în colectarea datelor asupra carbonului se poate nota că faza lichidă a carbonului poate fi obţinută la 1 bar, dar numai la temperaturi peste 4000 K; pentru a obţine lichid la 2000 K este necesară o presiune de cca. 550 kbar. Fabricarea diamantelor este o problemă relativ simplă, întrucât faza diamant începe să devină stabilă la 400 kbari şi 1000 K. Se pot sintetiza diamante mici şi ele se folosesc pe scară largă în industrie, dar diagrama de fază nu elucidează complet problema. Viteza de conversie este un factor important, şi grafitul pur se transformă în diamant cu o viteză

semnificativă numai în apropiere de 4000 K, dar atunci tinde să dispară şi aparatul. De aceea, în sintezele comerciale se adaugă catalizatori. Contaminarea cu catalizatori metalici, ca nichel topit, (care acţionează şi ca un solvent pentru carbon) permite să se facă distincţie între diamantele naturale şi cele sintetice. Acest procedeu de presiune înaltă a fost parţial înlocuit prin altul care foloseşte descompunerea metanului şi depunerea preferenţială a fazei diamant[2].

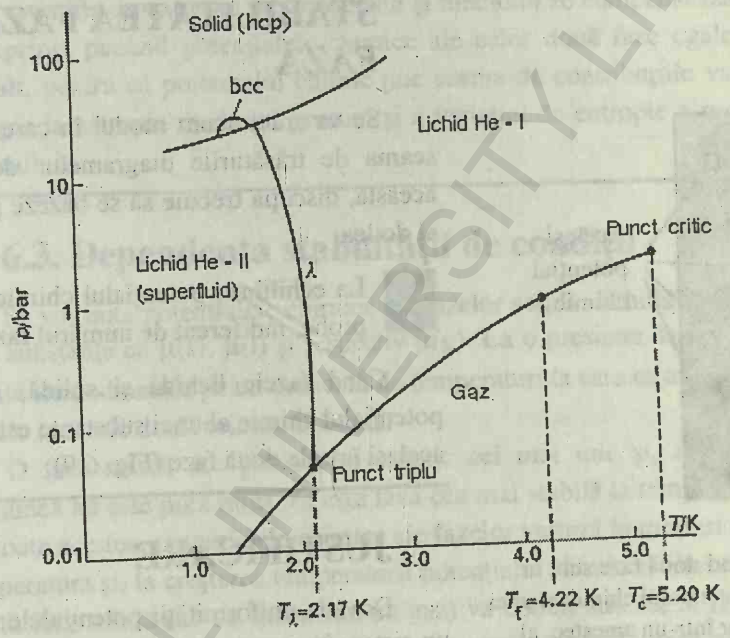


Fig. 6.8. Diagrama de fază pentru heliu (^{4}He). Linia în formă de λ marchează condiţiile în care cele două faze lichide sunt în echilibru. Heliul II este faza superfluidă. Notăm că, pentru a se putea obţine heliul solid, trebuie exercitată o presiune de peste 20 bari. Notaţiile hcp şi bcc desemnează diferite faze solide, în care atomii se împachetează diferit: hcp se referă la împachetarea hexagonal compactă, bcc - cub centrat intern (vezi §21.1 pentru descrierea acestor structuri).

Heliul

În figura 6.8 este prezentată diagrama de fază a heliului. Heliul se comportă neobişnuit la temperaturi scăzute: atomii de heliu sunt atât de uşori, încât ei vibrează cu o mişcare de mare amplitudine, chiar şi la temperaturi foarte joase, iar solidul se dispersează uşor. Heliul solid poate fi obţinut, dar numai prin menţinerea împreună a atomilor, prin aplicarea presiunilor mari.

Când se examinează heliul la temperaturi scăzute, este necesar să se distingă între izotopii ^{3}He şi ^{4}He; efectele mecanic-cuantice devin importante, întrucât aceşti doi izotopi diferă nu numai prin masă ci şi prin spinii lor nucleari[3]. Ca urmare a efectelor mecanic-cuantice, heliul-4 pur are o tranziţie

---

[2] Mecanismul este încă neclar. Se pare că se formează atât diamant cât şi grafit, dar că radicalii din fază gazoasă, incluzând atomi de H şi radicali CH, reacţionează mai rapid cu grafitul şi îl îndepărtează, rămânând diamantul. Acesta este un exemplu de proces de reacţie de neechilibru, controlat cinetic.

[3] Spinul nuclear este o proprietate mecanic-cuantică ce se va discuta mai în detaliu în *Partea a doua*. Acum el poate fi descris ca o mişcare de spin (de rotaţie a nucleului). Un nucleu de ^{4}He are spinul 0, dar pentru ^{3}He el este diferit de 0. Diferenţa de spin conduce la proprietăţi cu totul diferite la temperaturi suficient de scăzute, la care mecanica cuantică devine relevantă şi în descrierea probelor macroscopice.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

la linia sa λ (motivul pentru această denumire este explicat în §6.5). Faza lichidă marcată He-I se comportă ca un lichid normal. Cealaltă fază, He-II, este **superfluidă** şi se numeşte aşa pentru că el curge fără viscozitate. Diagrama de fază a heliului-3 diferă de aceea a heliului-4, dar posedă şi ea o fază superfluidă. Heliul-3 este neobişnuit, datorită faptului că entropia lichidului este mai mică decât a solidului iar topirea sa este exotermă.

STABILITATEA FAZELOR ŞI TRANZIŢII DE FAZĂ

Se va arăta acum modul în care considerentele termodinamice pot ţine seama de trăsăturile diagramelor de fază pe care le-am descris. Pentru aceasta, discuţia trebuie să se bazeze pe următoarea consecinţă a principiului al doilea.

La echilibru, potenţialul chimic al unei substanţe este acelaşi în toată proba, indiferent de numărul fazelor prezente.

Când fazele lichidă şi solidă, ale unei substanţe sunt în echilibru, potenţialul chimic al unei substanţe este acelaşi în tot solidul, în tot lichidul şi acelaşi în cele două faze (Fig. 6.9).

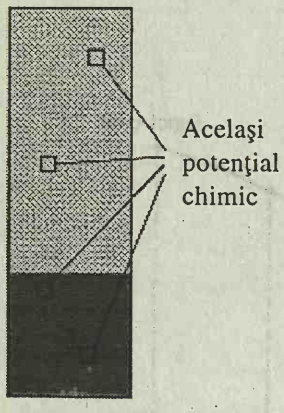


Fig. 6.9. Când două faze sunt în echilibru, potenţialul chimic al unei substanţe (iar într-un amestec, al unui component) este acelaşi atât în fiecare punct al fiecărei faze, cât şi între faze diferite.

JUSTIFICARE

Dovada uniformităţii potenţialelor chimice este următoarea: considerăm un sistem în care potenţialul chimic al unei substanţe este μ_1 într-un punct şi μ_2 în altul. (Punctele pot fi în aceeaşi fază sau în faze diferite.). Când o cantitate de substanţă dn se transferă dintr-o parte în alta, energia Gibbs a sistemului variază cu $-\mu_1 \mathrm{d}n$, când se îndepărtează material din punctul 1 şi cu $+\mu_2 \mathrm{d}n$ când se adaugă material punctului 2. Variaţia totală este prin urmare $\mathrm{d}G = (\mu_2 - \mu_1)\,\mathrm{d}n$. Dacă potenţialul chimic în poziţia 1 este mai mare decât acela de la poziţia 2, atunci transferul este însoţit de o scădere a lui G şi deci are o tendinţă spontană de desfăşurare. Numai dacă $\mu_1 = \mu_2$, nu există nici o variaţie a lui G şi numai atunci sistemul este la echilibru.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 6.1

Tendinţa spre egalare a potenţialului chimic este o formă mascată a tendinţei spre entropie totală mai mare, exprimată de principiul al doilea. Presupunem că în punctul 1 moleculele sunt supuse unor forţe atractive mai puţin favorabile decât în punctul 2. Atunci entropia *mediului* va creşte dacă moleculele migrează din punctul 1 în punctul 2, pentru că se va degaja căldură în mediu şi va creşte dezordinea sa. Dar, pentru a aprecia dacă un proces este spontan, trebuie să considerăm variaţia totală de entropie şi poate exista o diferenţă în dezordinea moleculară a celor două puncte. Dacă dezordinea moleculelor în punctul 1 este mai mare decât în punctul 2, atunci

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

entropia sistemului va *scădea* când moleculele migrează de la punctul 1 spre punctul 2. De exemplu, punctul 1 ar putea fi o fază gazoasă, iar punctul 2 ar putea fi o fază lichidă. Transferul moleculelor din punctul 1 (gaz) în punctul 2 (lichid) va fi spontan dacă creşterea de entropie în mediu va depăşi scăderea de entropie a sistemului. Transferul invers, din punctul 2 (lichid) spre punctul 1 (gaz) va fi spontan dacă creşterea dezordinii sistemului este mai mare decât scăderea dezordinii în mediu. Procesul nu va fi spontan în nici o direcţie, dacă variaţiile de entropie ale sistemului şi mediului se compensează, ceea ce se exprimă punând potenţialele chimice ale celor două faze egale unul cu celălalt, pentru că potenţialul chimic ţine seama de contribuţiile variaţiei de entalpie la entropia mediului precum şi a variaţiei de entropie a moleculelor sistemului.

6.3. Dependenţa stabilităţii de condiţii

Se vor nota potenţialele chimice ale fazelor solidă, lichidă şi gazoasă ale unei substanţe cu $\mu(s)$, $\mu(l)$ şi respectiv $\mu(g)$. La o presiune dată, o fază este stabilă termodinamic pe un domeniu de temperaturi la care ea are un potenţial chimic mai mic decât oricare altă fază.

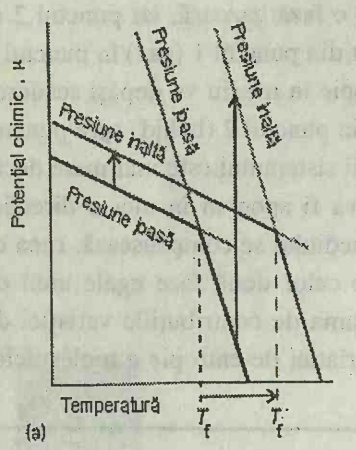
O fază solidă are potenţialul chimic cel mai mic şi, atâta timp cât presiunea nu este prea mică, ea este faza cea mai stabilă la temperaturi joase. Cu toate acestea, potenţialele chimice ale fazelor variază în moduri diferite cu temperatura şi, la creşterea temperaturii potenţialul chimic al altei faze (poate o altă fază solidă sau un lichid sau un gaz) va coborî sub cel al fazei solide. Când se întâmplă acest lucru, are loc o tranziţie de fază, dacă aceasta este posibil să se realizeze cinetic.

Dependenţa de temperatură a stabilităţii fazelor

Dependenţa de temperatură a energiei Gibbs este exprimată în funcţie de entropia sistemului, prin ec. 5.7 ($(\partial G/\partial T)_p = -S$). Întrucât potenţialul chimic al unei faze pure este egal cu energia molară Gibbs a acelei substanţe, rezultă că dependenţa de temperatură a potenţialului chimic este exprimată în funcţie de entropia molară a substanţei prin:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \qquad (1)$$

Această relaţie arată că, *la creşterea temperaturii, potenţialul chimic al unei substanţe pure scade* (întotdeauna $S_m > 0$, panta graficului μ în funcţie de T este negativă), *panta reprezentării lui* μ *în funcţie de temperatură este mai abruptă pentru gaze decât pentru lichide*, întrucât aproape întotdeauna $S_m(g) > S_m(l)$, *şi este mai abruptă pentru un lichid decât pentru solidul corespunzător*, (aproape întotdeauna $S_m(l) > S_m(s)$). Panta negativă abruptă a lui $\mu(l)$ conduce la scăderea sa sub $\mu(s)$ când temperatura este suficient de ridicată şi atunci lichidul devine faza stabilă: solidul se topeşte. Potenţialul chimic al fazei gazoase coboară brusc la creşterea temperaturii (întrucât



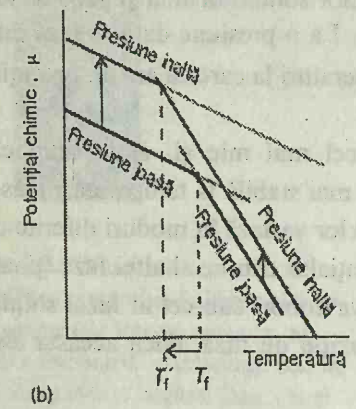


Fig. 6.10. Dependenţa de presiune a potenţialului chimic al unei substanţe este funcţie de volumul molar al fazei. Liniile arată schematic efectul creşterii de presiune asupra potenţialelor chimice ale fazelor solidă şi lichidă (practic, liniile sunt curbe) şi efectele corespunzătoare asupra temperaturilor de solidificare. (a) În acest caz volumul molar al solidului este mai mare decât al lichidului şi μ (s) creşte mai puţin decât μ(l). Ca urmare, temperatura de solidificare creşte. (b) Aici volumul molar este mai mare pentru solid decât pentru lichid (de ex. pentru apă), şi deci μ (s) creşte mai puternic decât μ(l), iar temperaturile de solidificare sunt coborâte.

entropia molară a vaporilor este şi mai mare) şi se atinge o temperatură la care este situat cel mai jos. Atunci gazul este faza stabilă şi lichidul se evaporă. Când se produce o tranziţie de fază, în realitate se modifică valorile relative ale potenţialelor chimice ale fazelor, şi aceasta se produce cel mai uşor prin variaţia temperaturii probei.

Influenţa presiunii aplicate asupra topirii

Majoritatea substanţelor se topesc la o temperatură mai mare când sunt supuse la presiune. Este ca şi cum presiunea ar preveni formarea fazei lichide, mai puţin dense. Excepţie de la această comportare face apa, pentru care lichidul este mai dens decât solidul, iar aplicarea presiunii favorizează formarea fazei lichide. Adică, apa îngheaţă la temperatură mai joasă când este supusă presiunii.

Se poate înţelege efectul presiunii asupra temperaturilor de topire prin dependenţa diferită de presiune a potenţialelor chimice ale fazelor solide şi lichide şi deplasarea temperaturii la care se intersectează graficele din Fig. 6.10. Variaţia potenţialului chimic cu presiunea se exprimă prin:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \qquad (2)$$

Această ecuaţie arată că panta graficului potenţialului chimic în funcţie de presiune este proporţională cu volumul molar al substanţei. Creşterea presiunii produce creşterea potenţialului chimic al oricărei substanţe pure ($V_m > 0$). În majoritatea cazurilor, $V_m(l) > V_m(s)$ şi ecuaţia prevede că o creştere a presiunii produce creşterea potenţialului chimic al lichidului mai mult decât pentru un solid. După cum se arată în Fig. 6.10a, efectul este de creştere uşoară a temperaturii de topire. Pentru apă, $V_m(l) < V_m(s)$, şi o creştere de presiune produce creşterea potenţialului chimic al solidului mai mult decât al lichidului. În acest caz temperatura de topire este uşor coborâtă (Fig. 6.10b).

Exemplul 6.1. *Atribuirea efectului presiunii asupra potenţialului chimic*

Să se calculeze efectul asupra potenţialului chimic la creşterea presiunii de la 1,00 bar la 2,00 bari asupra gheţii şi apei la 0°C. Densitatea gheţii este de 0,917 g cm^{-3}, iar aceea a apei lichide este de 0,999 g cm^{-3} în aceste condiţii.

Metoda. Din ec. 5.13 se ştie că variaţia potenţialului chimic al unei substanţe incompresibile este:

$$\Delta\mu = V_m \Delta p$$

Prin urmare, pentru a răspunde la întrebare, trebuie să cunoaştem volumele molare ale celor două faze ale apei. Acestea sunt obţinute din densitatea ρ şi masa molară M folosind:

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

Rezolvare. Din această expresie rezultă că volumele molare ale gheţii şi apei (de

masă molară 18,02 g mol^{-1}) sunt 19,7 cm^3 mol^{-1} şi 18,0 cm^3 mol^{-1}. Deci:

$\Delta\mu$ (gheaţă) = (1,97 × 10^{-5} m^3 mol^{-1}) × (1,0 × 10^5 Pa) = +1,97 J mol^{-1}

$\Delta\mu$ (apă) = (1,80 × 10^{-5} m^3 mol^{-1}) × (1,0 × 10^5 Pa) = +1,80 J mol^{-1}

Comentariu. Potenţialul chimic al gheţii creşte mai repede decât acela al apei, astfel încât, dacă iniţial ele se află în echilibru la 1 bar, va exista o tendinţă de topire a gheţii la 2 bari.

Exerciţiul E6.1. Să se calculeze efectul creşterii de presiune cu 1,00 bar asupra unui lichid şi a unui solid cu masa molară de 44,0 g mol^{-1}, care sunt în echilibru, cu densităţile 2,35 g cm^{-3} şi 2,50 g cm^{-3}, respectiv.

[$\Delta\mu$(l) = +1,87 J mol^{-1}, $\Delta\mu$(s) = +1,76 J mol^{-1}, se formează solidul]

Efectul presiunii aplicate asupra presiunii de vapori

Până acum s-a analizat efectul aplicării simultane a presiunii asupra fazelor lichidă şi solidă ale unei substanţe. Vom considera acum efectul aplicării presiunii numai asupra fazei condensate. La aplicarea presiunii asupra fazei condensate, presiunea sa de vapori creşte: de fapt moleculele ies din fază şi scapă în faza de gaz. Compresia poate fi realizată mecanic sau supunând faza condensată la presiunea aplicată de un gaz inert (Fig. 6.11); în ultimul caz, presiunea de vapori reprezintă presiunea *parţială* de vapori în echilibru cu faza condensată. O complicaţie (care poate fi ignorată aici) este că, dacă faza condensată este un lichid, gazul presurizat s-ar putea dizolva şi modifica proprietăţile sale. O altă complicaţie este că moleculele din faza gazoasă ar putea atrage moleculele în afara lichidului prin procesul de **solvatare a gazului**, adică ataşarea moleculelor la speciile din faza gazoasă.

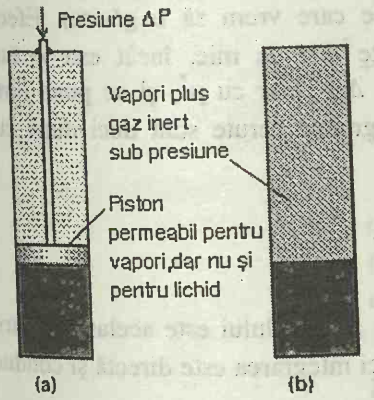


Fig. 6.11. Presiunea poate fi aplicată la o fază condensată fie (a) prin comprimarea fazei condensate sau (b) sub acţiunea unui gaz inert presurizat. La aplicarea presiunii, creşte presiunea de vapori a fazei condensate.

Relaţia cantitativă dintre presiunea de vapori p, când se aplică o presiune Δp şi presiunea de vapori p^* a lichidului în absenţa unei presiuni suplimentare este:

$$p = p^* e^{V_m \Delta p / RT} \qquad (3)^o$$

Această ecuaţie arată modul în care creşte presiunea de vapori când presiunea ce acţionează asupra fazei condensate creşte.

JUSTIFICARE

Să calculăm presiunea de vapori a unui lichid presurizat, folosind faptul că, la echilibru, potenţialele chimice ale lichidului şi vaporilor săi sunt egale μ(l) = μ(g). Rezultă că pentru orice proces care menţine echilibrul, variaţia produsă în μ(l) trebuie să fie egală cu variaţia în μ(g), şi putem scrie dμ(g) = dμ(l). Când presiunea P aplicată lichidului creşte cu dP, potenţialul chimic al lichidului variază cu

dμ(l) = V_m(l) dP

Potenţialul chimic al vaporilor variază cu

$$d\mu(g) = V_m(g)\, dp$$

unde dp este variaţia presiunii sale p, presiunea de vapori pe care încercăm s-o găsim. Dacă se tratează vaporii ca un gaz perfect, atunci volumul molar poate fi înlocuit cu $V_m(g) = RT/p$ şi se poate scrie:

$$d\mu(g) = RT\frac{dp}{p}$$

Egalând variaţiile potenţialelor chimice ale vaporilor şi lichidului se obţine:

$$RT\frac{dp}{p} = V_m(l)dP$$

Această expresie poate fi integrată dacă se cunosc limitele de integrare.

Când nu există nici o presiune suplimentară ce acţionează asupra lichidului, P (presiunea la care este supus lichidul) este egală cu presiunea normală de vapori p^*; astfel, dacă $P = p^*$, atunci şi $p = p^*$. Când există o presiune suplimentară ΔP asupra lichidului, care are ca rezultat $P = p + \Delta P$, presiunea de vapori este p (valoarea pe care vrem să o găsim). Efectul presiunii asupra presiunii de vapori este atât de mic, încât este o bună aproximaţie să se înlocuiască p din $p + \Delta P$ chiar cu p^*, şi se pune limita superioară a integralei la $p^* + \Delta P$. Integralele cerute sunt deci după cum urmează:

$$RT\int_{p^*}^{p}\frac{dp}{p} = \int_{p^*}^{p^*+\Delta P} V_m(l)dP$$

Presupunem acum că volumul molar al lichidului este acelaşi pe întreg domeniul mic de presiuni implicate. Atunci integrarea este directă şi conduce la:

$$RT\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = V_m(l)\Delta P$$

care se rearanjează în ec. 3.

Exemplul 6.2. *Să se evalueze efectul presiunii asupra presiunii de vapori*

Să se deducă o expresie din ec. 3, valabilă pentru variaţiile mici de p şi să se calculeze creşterea procentuală a presiunii de vapori a apei pentru o creştere de presiune de 10 bari la 25°C.

Metoda. Problema se axează pe aproximarea părţii din dreapta a ec.3, când exponentul este mic. Pentru aproximare, notăm că funcţia exponenţială e^x este egală cu dezvoltarea: $1 + x + x^2/2! + \ldots$, astfel că, dacă $x << 1$, o bună aproximaţie este $e^x \approx 1 + x$.

Rezolvare. Dacă $V_m\,\Delta P/RT << 1$, funcţia exponenţială din dreapta ecuaţiei 3 poate fi aproximată prin $1 + V_m\Delta P/RT$:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$p \approx p^*\left(1+\frac{V_m(l)\Delta P}{RT}\right)$$

Această expresie se rearanjează la:

$$\frac{p-p^*}{p^*} \approx \frac{V_m \Delta P}{RT}$$

Pentru apă (care are densitatea 0,997 g cm^{-3} la 25°C şi deci volumul molar 18,1 $cm^3\ mol^{-1}$),

$$\frac{V_m \Delta P}{RT} = \frac{(1{,}81\times10^{-5}\ m^3\ mol^{-1})\times(1{,}0\times10^6\ Pa)}{(8{,}3145\ J\ K^{-1}\ mol^{-1})\times(298\ K)} = 7{,}3\times10^{-3}$$

Întrucât $V_m\ \Delta P/RT << 1$, se poate folosi formula aproximativă şi se obţine:

$$\frac{p-p^*}{p^*}\times100 \approx 0{,}73\%$$

Exerciţiul E6.2. Să se calculeze efectul procentual al unei creşteri de presiune de 100 bari asupra presiunii de vapori a benzenului la 25°C, care are densitatea 0,879 g cm^{-3}.

[43%; pentru că variaţia este atât de mare se foloseşte ec. 3]

6.4. Poziţia curbelor de echilibru între faze

Se poate găsi poziţia exactă a curbelor de echilibru - adică presiunile şi temperaturile la care cele două faze coexistă - folosind faptul că, dacă două faze sunt în echilibru, potenţialele lor chimice trebuie sa fie egale. Prin urmare, acolo unde fazele α şi β sunt în echilibru: $\mu_\alpha(p,T) = \mu_\beta(p, T)$.

Rezolvând această ecuaţie pentru p în funcţie de T, se găseşte o ecuaţie pentru curbele de echilibru între faze.

Pantele curbelor de echilibru între faze

Se constată că este cel mai simplu de discutat despre curbele de echilibru în funcţie de pantele lor, astfel că vom începe prin a găsi o ecuaţie pentru dp/dT.

Se consideră că p şi T variază infinitezimal, dar astfel încât cele două faze α şi β rămân în echilibru. Potenţialele chimice ale fazelor sunt iniţial egale (cele două faze sunt în echilibru). Ele rămân în echilibru când condiţiile variază în alt punct al curbei dintre faze, unde cele două faze continuă să fie în echilibru. Prin urmare, variaţiile potenţialelor chimice ale celor două faze trebuie să fie egale şi se scrie $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$. Întrucât, din ec. 5.6, se ştie că:

$$d\mu = -S_m\,dT + V_m\,dp$$

pentru fiecare fază, rezultă că:

$$-S_{\alpha,m}\,dT + V_{\alpha,m}\,dp = -S_{\beta,m}\,dT + V_{\beta,m}\,dp$$

unde $S_{\alpha,m}$ şi $S_{\beta,m}$ sunt entropiile molare ale fazelor şi $V_{\alpha,m}$ şi $V_{\beta,m}$ sunt volumele lor molare. Deci:

$$(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})\,dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})\,dT$$

care se rearanjează în **ecuaţia Clapeyron:**

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \tag{4}$$

În această expresie $\Delta S_m = S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}$ şi $\Delta V_m = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}$ sunt variaţiile entropiei molare şi volumului molar când are loc tranziţia.

Acest rezultat important pentru panta curbei de echilibru în orice punct, este exact; el se aplică oricărui echilibru de faze şi oricărei substanţe pure.

Echilibrul solid - lichid

Topirea este însoţită de o variaţie molară de entalpie $\Delta_{top}H$ şi are loc la temperatura T. Entropia molară de topire la temperatura T este prin urmare $\Delta_{top}H/T$, iar ecuaţia Clapeyron devine:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{top}H}{T\Delta_{top}V} \tag{5}$$

unde $\Delta_{top}V$ este variaţia volumului molar care are loc la topire. Entalpia de topire este pozitivă (singura excepţie este heliul-3), iar variaţia de volum este de obicei pozitivă şi întotdeauna mică. Aceasta înseamnă că panta dp/dT este abruptă şi de obicei pozitivă. Curba poate fi obţinută prin integrarea dp/dT, presupunând că $\Delta_{top}H$ şi $\Delta_{top}V$ variază puţin cu temperatura şi presiunea şi astfel, la integrare, pot fi considerate constante. Dacă temperatura de topire este T^* când presiunea este p^*, şi este T la presiunea p, atunci integrala cerută este:

$$\int_{p^*}^{p} dp = \frac{\Delta_{top}H}{\Delta_{top}V}\int_{T^*}^{T}\frac{dT}{T}$$

Prin urmare, ecuaţia aproximativă a curbei solid-lichid este:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{top}H}{\Delta_{top}V}\ln\left(\frac{T}{T^*}\right) \tag{6}$$

Această ecuaţie a fost obţinută pentru prima dată de James Thomson, fratele lui William Thomson, Lord Kelvin. Când T este apropiat de T^*, logaritmul poate fi aproximat folosind:

$$\ln\left(\frac{T}{T^*}\right) = \ln\left(1 + \frac{T-T^*}{T^*}\right) \approx \frac{T-T^*}{T^*}$$

întrucât $\ln(1 + x) \approx x$ când x este mic; prin urmare:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{top}H}{T^*\Delta_{top}V} \times (T - T^*) \tag{7}$$

Această expresie este ecuaţia unei drepte înclinate când se reprezintă p funcţie de T (Fig. 6.12).

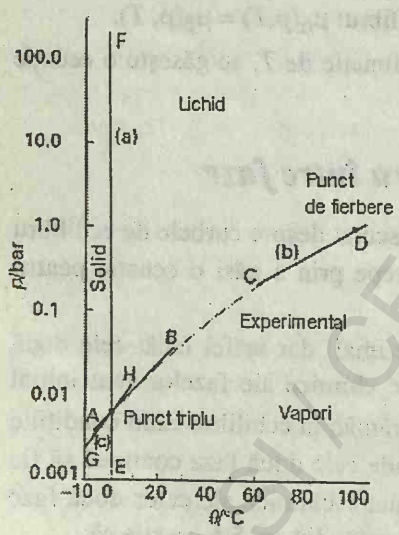


Fig. 6.12. Curbele de echilibru între faze pentru apă, calculate în exemplele 6.3, 6.5 şi 6.6. Notăm că axa verticală este logaritmică, astfel că ea are efectul aplatizării părţii superioare a diagramei (comparaţi cu partea inferioară a Fig. 6.5, care este pe o scară liniară).

Exemplul 6.3. *Construirea unei curbe de echilibru solid-lichid*

Deşi diagramele de faze sunt construite *experimental*, este instructiv de văzut

cum se leagă caracteristicile lor de proprietăţile termodinamice ale substanţelor prin expresii ca ecuaţiile 6 şi 7. Să se construiască curba de echilibru gheaţă - lichid pentru apă la temperaturi între −1°C şi 0°C. Care este temperatura de topire a gheţii la o presiune de 1,5 kbari ?

Metoda. Construcţia foloseşte ec. 7. Pentru a folosi această ecuaţie, trebuie să selectăm punctul (p^*, T^*) şi apoi să trasăm o dreaptă care trece prin el. Un punct de încredere care poate fi ales (pentru că este situat în cadrul domeniului cerut de trasat) este punctul standard de solidificare (1 bar, 273 K). Pentru partea a doua a problemei, trebuie să rearanjăm ecuaţia 6 într-o expresie pentru T. (Ecuaţia 7 poate fi folosită, dar este tot atât de uşor de folosit şi o ecuaţie mai precisă).

Rezolvare. Din tabelul 2.3 avem $\Delta_{top}H$ = +6,008 kJ mol^{-1} şi, din exemplul 6.1 $\Delta_{top}V = -1{,}7$ cm^3 mol^{-1}. Deci:

$$p/\text{bar} = 1{,}0 - (3{,}53 \times 10^4) \times \ln (T/273{,}15\ \text{K})$$

Această formulă dă următoarele valori:

θ / °C	−1,0	−0,8	−0,6	−0,4	−0,2	0,0
p / bar	130	105	79	53	27	1,0

Aceste puncte sunt reprezentate în Fig. 6.12 prin linia EF. Pentru partea a doua se rearanjează formula în:

$$T = (273{,}15\,\text{K}) \times \exp\left(\frac{1{,}0 - p/\text{bar}}{3{,}53 \times 10^4}\right)$$

Atunci, cu p = 1,5 kbar, T = 262 K sau −11°C.

Comentariu. Se observă scăderea temperaturii de topire cu creşterea presiunii: apa este mai densă decât gheaţa, astfel că gheaţa răspunde la acţiunea presiunii prin tendinţa de topire.

Exerciţiul E6.3. Să se estimeze valoarea diferenţei dintre punctul de topire standard al gheţii şi punctul său normal de topire. [cca +0,1 mK]

Echilibrul lichid-vapori

Entropia molară de vaporizare la o temperatură T este egală cu $\Delta_{vap}H/T$; ecuaţia Clapeyron pentru echilibrul lichid-vapori este deci:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V} \qquad (8)$$

Entalpia de vaporizare este pozitivă; $\Delta_{vap}V$ este mare şi pozitiv. Prin urmare dp/dT este pozitiv, dar este mult mai mic decât pentru echilibrul solid-lichid.

Exemplul 6.4. *Estimarea efectului presiunii asupra punctului de fierbere*

Să se estimeze dimensiunea tipică a efectului creşterii presiunii asupra punctului de fierbere al unui lichid.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda. Pentru folosirea ec. 8 trebuie să estimăm partea dreaptă. Termenul $\Delta_{vap}H/T$, cu T punctul normal de fierbere, ar trebui să fie recunoscut drept constanta lui Trouton (§4.4). Întrucât volumul molar al unui gaz este mult mai mare decât volumul molar al unui lichid, putem scrie:

$$\Delta_{vap}V = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g)$$

şi se ia pentru $V_m(g)$ volumul molar al unui gaz perfect (la presiune scăzută).

Rezolvare. Conform legii lui Trouton:

$$\Delta_{vap}H \approx 85\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} \times T_f$$

Volumul molar al unui gaz perfect este de cca 25 L mol^{-1} la 1 atm şi apropiat, dar deasupra temperaturii camerei. Prin urmare,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{85\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}}{25\times10^{-3}\,m^3\,mol^{-1}} = 3{,}4\times10^3\,Pa\,K^{-1} = 0{,}034\,atm\,K^{-1}$$

Această valoare corespunde la o pantă dT/dp de 30 K atm^{-1}; deci o variaţie a presiunii de +0,1 atm se poate aştepta să modifice temperatura de fierbere cu cca. +3 K.

Exerciţiul E6.4. Să se estimeze dT/dp pentru apă la punctul său normal de fierbere, folosind informaţiile din tabelul 4.2. şi $V_m(g) \approx RT/p$. [28 K atm^{-1}]

La fel ca în exemplu, pentru că volumul molar al unui gaz este mult mai mare decât volumul molar al unui lichid, se poate scrie $\Delta_{vap}V \approx V_m(g)$. În plus, dacă gazul se comportă perfect, $V_m(g) = RT/p$. Aceste două aproximaţii transformă ecuaţia Clapeyron exactă în ecuaţia aproximativă **Clausius-Clapeyron:**

$$\frac{d\ln p}{dT} \approx \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \qquad (9)^o$$

pentru variaţia presiunii de vapori cu temperatura. (S-a folosit $dx/x = d\ln x$). Dacă se presupune şi că entalpia de vaporizare este independentă de temperatură, această ecuaţie se integrează la:

$$p = p^* e^{-\chi} \quad \text{cu } \chi = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \qquad (10)^o$$

unde p^* este presiunea de vapori când temperatura este T^* şi p - presiunea de vapori la temperatura T. Ecuaţia 10 este curba reprezentată ca frontiera lichid-vapori din Fig. 6.12 (vezi exemplul 6.5). Această curbă nu se extinde dincolo de temperatura critică T_c, întrucât deasupra acestei temperaturi lichidul nu există.

Exemplul 6.5. *Construirea unei curbe de presiune de vapori*

Să se construiască curba presiunii de vapori a apei între –5°C şi 100°C.

Metoda. Pentru folosirea ec. 10, trebuie să alegem punctul fixat (p^*, T^*). O cale optimă este alegerea de valori cunoscute, apropiate de domeniul temperaturilor

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reprezentate grafic, întrucât pentru deducerea ec. 10 s-a presupus că entalpia de vaporizare este constantă. La capătul inferior al domeniului de temperatură se poate alege punctul triplu (6,11 mbar şi 273,16 K) iar la limita superioară a domeniului se poate alege punctul normal de fierbere (1,01 bar şi 373,15 K). Se foloseşte $\Delta_{vap}H$ = +45,05 kJ mol^{-1} la 273 K şi temperaturi apropiate de această valoare, şi +40,66 kJ mol^{-1} la 373 K şi temperaturi apropiate. Notăm că ipoteza că entalpia de vaporizare este constantă pe fiecare domeniu este o aproximaţie.

Rezolvare. Evaluarea ec. 10 pentru câteva temperaturi conduce la următoarele valori:

θ/°C	−5	0	5	10	20	30	70	80	90	100
p/atm	0,004	0,006	0,009	0,012	0,024	0,044	0,32	0,48	0,70	1,0

Se reprezintă curba similar cu porţiunile AB şi CD din Fig. 6.12 şi se compară cu presiunile de vapori experimentale.

Comentariu. Curbura negativă a curbei reprezentate provine din folosirea scării logaritmice. Notăm că se poate folosi ec. 10 împreună cu datele experimentale de presiune de vapori pentru a determina entalpiile de vaporizare.

Exerciţiul E6.5. Să se calculeze punctul de fierbere standard al apei din punctul său normal de fierbere [99,6°C]

Echilibrul solid-vapori

Singura diferenţă între acest caz şi precedentul este înlocuirea entalpiei de vaporizare cu entalpia de sublimare $\Delta_{sub}H$. Aproximaţiile care conduc la ecuaţia Clausius-Clapeyron dau următoarele expresii pentru dependenţa de temperatură a presiunii de vapori la sublimare:

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} \approx \frac{\Delta_{sub}H}{RT^2}$$

$$p = p^* \mathrm{e}^{-\chi'} \quad \text{cu } \chi' = \frac{\Delta_{sub}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \qquad (11)^o$$

Întrucât entalpia de sublimare este mai mare decât entalpia de vaporizare, ecuaţia prevede o pantă mai abruptă pentru curba de sublimare decât pentru curba de vaporizare în apropierea punctului lor de intersecţie (Fig. 6.12).

Exemplul 6.6. *Construirea curbei de echilibru solid-vapori*

Să se construiască curba de echilibru gheaţă-vapori pe domeniul −10°C până la +5°C, ştiind că la 273 K, $\Delta_{vap}H$ = +45,05 kJ mol^{-1} şi $\Delta_{top}H$ = +6,01 kJ mol^{-1}.

Metoda. Pentru folosirea ec. 11, trebuie să cunoaştem entalpia de sublimare. Din principiul întâi şi faptul că H este o funcţie de stare se poate scrie (pentru date la aceeaşi temperatură):

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{top}H + \Delta_{vap}H$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Punctul fixat poate fi luat punctul triplu (6,11 mbar şi 273,16 K), ca în exemplul 6.5, întrucât acest punct este situat în domeniul de interes.

Rezolvare. Entalpia de sublimare este

$$\Delta_{sub}H = 6{,}01 \text{ kJ mol}^{-1} + 45{,}05 \text{ kJ mol}^{-1} = +51{,}06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Substituind apoi această valoare în ec. 11 se obţine:

θ / °C	−10	−5	0	5
p / bar	0,003	0,004	0,006	0,009

Aceste puncte sunt reprezentate prin porţiunea GH în Fig. 6.12 şi sunt comparate cu curba experimentală.

Densitatea solidului: 1,53 g cm^{-3}
Densitatea lichidului: 0,78 g cm^{-3}
$\Delta_{sub}H$: +25,2 kJ mol^{-1}
$\Delta_{top}H$: +8,3 kJ mol^{-1}
Punctul triplu: -57°C; 5,11 bar
Constante critice: 31°C; 72,8 bar

Comentariu. Neconcordanţa mică dintre curba calculată şi cea experimentală este rezultatul presupunerii că entalpia de sublimare este constantă.

Exerciţiul E6.6. Să se construiască diagrama de fază pentru dioxidul de carbon folosind datele prezentate alăturat. [Comparaţi cu Fig.6.6.]

6.5. Clasificarea Ehrenfest a tranziţiilor de fază

Există diferite tipuri de tranziţii de fază, cuprinzând exemplele obişnuite, ca topirea şi vaporizarea, sau mai puţin obişnuite ca tranziţii solid-solid, conductor-supraconductor şi fluid-suprafluid. Se pune problema dacă aceste tranziţii au un caracter comun sau dacă aparţin la clase diferite. Se va arăta acum că este posibilă folosirea proprietăţilor termodinamice ale substanţelor şi, în particular, comportarea potenţialului chimic, pentru clasificarea tranziţiilor de fază în tipuri diferite. Schema de clasificare a fost propusă iniţial de Paul Ehrenfest şi este cunoscută drept **clasificarea Ehrenfest**.

Multe tranziţii de fază familiare, ca topirea şi vaporizarea sunt însoţite de variaţii de entalpie şi de volum. Aceste variaţii au implicaţii asupra potenţialului chimic al fazelor de fiecare parte a tranziţiei de fază. Astfel, la tranziţia din faza α în faza β:

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial p}\right)_T = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \Delta_{tr}V$$
$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_p = -S_{\beta,m} + S_{\alpha,m} = -\Delta_{tr}S = -\frac{\Delta_{tr}H}{T} \qquad (12)$$

Întrucât $\Delta_{tr}V$ şi $\Delta_{tr}S$ sunt diferite de zero pentru topire şi vaporizare, rezultă că, pentru astfel de tranziţii, pantele potenţialului chimic reprezentat în funcţie de presiune sau de temperatură sunt diferite de fiecare parte a tranziţiei (Fig. 6.13a). Cu alte cuvinte, derivatele de ordinul întâi ale potenţialelor chimice în funcţie de presiune şi temperatură sunt discontinue la tranziţie. O tranziţie pentru care derivata de ordinul întâi a potenţialului chimic în funcţie de temperatură este discontinuă este considerată ca o **tranziţie de fază de ordinul întâi**.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

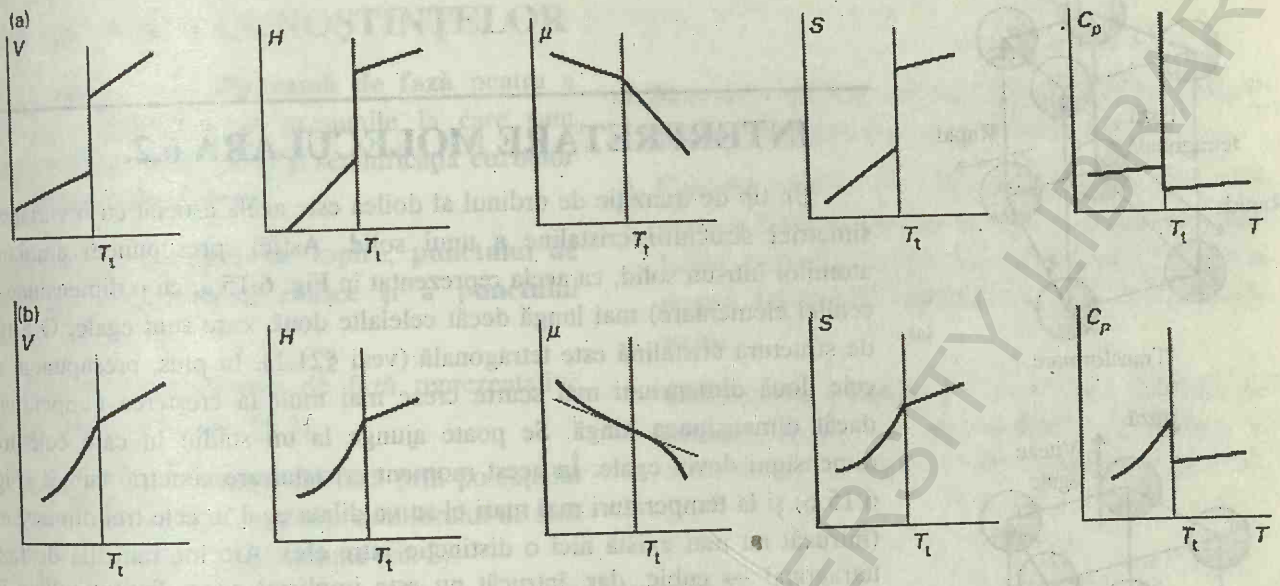


Fig. 6.13. Variaţiile proprietăţilor termodinamice care însoţesc (a) tranziţii de fază de ordinul întâi, şi (b) de ordinul al doilea.

Capacitatea calorică C_p a unei substanţe este panta entalpiei în funcţie de temperatură. La o tranziţie de fază de ordinul întâi, H variază cu o cantitate finită pentru o variaţie infinitezimală de temperatură (cum se arată în Fig. 6.13a). Prin urmare, în timpul tranziţiei panta lui H şi deci, capacitatea calorică sunt infinite. Motivul fizic este că încălzirea produce tranziţia şi nu ridicarea temperaturii. De exemplu, la fierbere apa rămâne la aceeaşi temperatură, chiar dacă este furnizată căldură. Rezultă că o *tranziţie de fază de ordinul întâi se caracterizează şi printr-o capacitate calorică infinită la temperatura de tranziţie.*

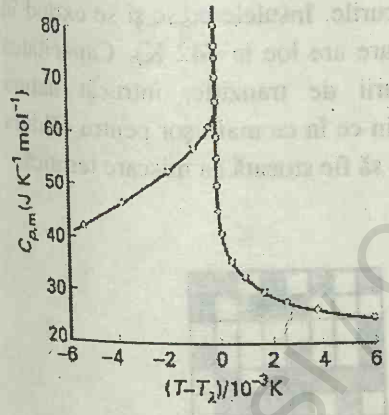


Fig. 6.14. Curba - λ pentru heliu, unde capacitatea calorică creşte la infinit. Forma acestei curbe stă la originea denumirii de tranziţie - λ.

O **tranziţie de fază de ordinul al doilea**, în sensul clasificării Ehrenfest, este aceea în care derivata întâi a lui μ în funcţie de temperatură este continuă, dar derivata a doua în funcţie de temperatură este discontinuă. O pantă a lui μ (adică un grafic cu aceeaşi pantă de fiecare parte a tranziţiei) presupune ca volumul şi entropia (şi deci entalpia) să nu varieze la tranziţie (Fig. 6.13b). Capacitatea calorică este discontinuă la tranziţie, dar nu devine infinit acolo. Un exemplu de tranziţie de ordinul al doilea este tranziţia conductibilitate - supraconductibilitate în metale la temperaturi scăzute. Termenul de **tranziţie-λ** se aplică unei tranziţii de fază care nu este de ordinul întâi şi în care capacitatea calorică devine infinit la temperatura de tranziţie. Capacitatea calorică a unui sistem care prezintă o astfel de tranziţie începe să crească mult înainte de tranziţie (comparaţi Fig. 6.13 cu 6.14), iar forma curbei capacităţii calorice seamănă cu litera grecească *lambda*. Acest tip de tranziţie include şi tranziţiile ordine - dezordine din aliaje, paramagnetism - feromagnetism şi tranziţia fluid - suprafluid a heliului lichid.

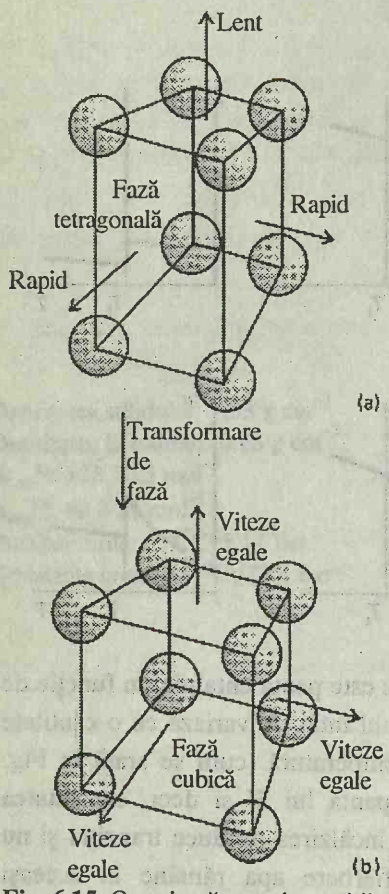


Fig. 6.15. O variantă a unei tranziţii de fază de ordinul al doilea, în care o fază tetragonală se dilată mai rapid pe două direcţii decât în a treia, şi deci devine o fază cubică, care se dilată uniform în cele trei direcţii la creşterea temperaturii. Nu există o rearanjare a atomilor la temperatura de tranziţie şi deci nici o entalpie de tranziţie.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 6.2.

Un tip de tranziţie de ordinul al doilea este acela asociat cu o variaţie a simetriei structurii cristaline a unui solid. Astfel, presupunem aranjarea atomilor într-un solid, ca acela reprezentat în Fig. 6.15.a, cu o dimensiune (a celulei elementare) mai lungă decât celelalte două, care sunt egale. O astfel de structură cristalină este tetragonală (vezi §21.1). În plus, presupunem că cele două dimensiuni mai scurte cresc mai mult la creşterea temperaturii dacât dimensiunea lungă. Se poate ajunge la un stadiu în care cele trei dimensiuni devin egale. În acest moment cristalul are simetrie cubică (Fig. 6.15.b) şi la temperaturi mai mari el se va dilata egal în cele trei dimensiuni (întrucât nu mai există nici o distincţie între ele). Are loc tranziţia de fază tetragonal → cubic, dar, întrucât nu este implicată vreo discontinuitate în energia de interacţiune dintre atomi, sau în volumul pe care ei îl ocupă, tranziţia nu este de ordinul întâi.

Tranziţia ordine - dezordine din alama-β (CuZn) este un alt exemplu de tranziţie λ. Faza de temperatură scăzută este o aranjare ordonată de alternare a atomilor Cu şi Zn. Faza de temperatură ridicată este o aranjare haotică a atomilor (Fig. 6.16). La $T = 0$ ordinea este perfectă, dar apar insule de dezordine la creşterea temperaturii. Se formează insule întrucât tranziţia este cooperativă, în sensul că, odată ce doi atomi şi-au schimbat locurile, este mai uşor şi pentru vecinii lor să-şi schimbe locurile. Insulele cresc şi se extind în tot cristalul la temperatura de tranziţie (care are loc la 742 K). Capacitatea calorică creşte în apropierea temperaturii de tranziţie, întrucât natura cooperativă a tranziţiei înseamnă că este din ce în ce mai uşor pentru căldura absorbită să producă tranziţia de fază decât să fie stocată ca mişcare termică.

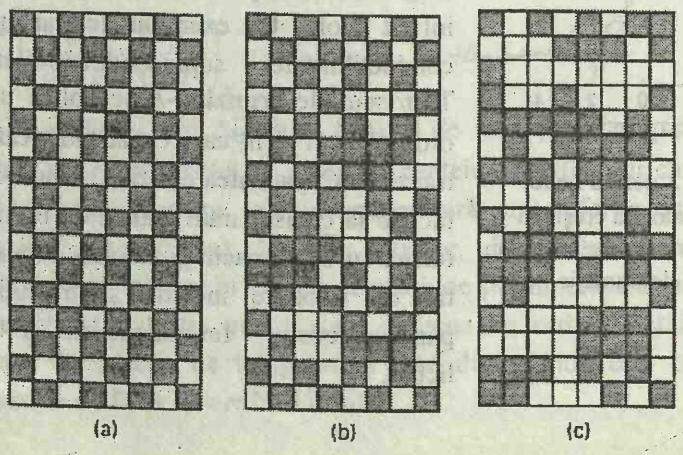


Fig. 6.16. O tranziţie ordine - dezordine. (a) La $T = 0$ există o ordine perfectă, cu atomii diferiţi ocupând poziţii alternante. (b) La creşterea temperaturii, atomii îşi schimbă locurile şi se formează insule din fiecare fel de atomi pe zone din solid. O parte din ordinea iniţială mai persistă. (c) La temperatura de tranziţie şi peste aceasta, există insule dispuse la întâmplare în toată proba.

RIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

ă se folosească o **diagramă de fază** pentru a escrie temperaturile şi presiunile la care sunt abile diferite faze (§6.1) şi semnificaţia **curbelor e echilibru dintre faze.**

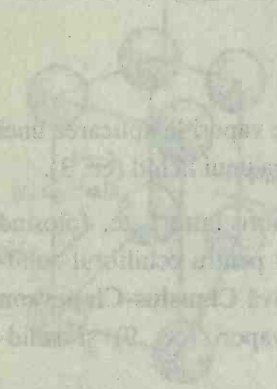
emnificaţia **punctului de topire, punctului de ierbere, temperaturii critice** şi a **punctului riplu** (§6.1).

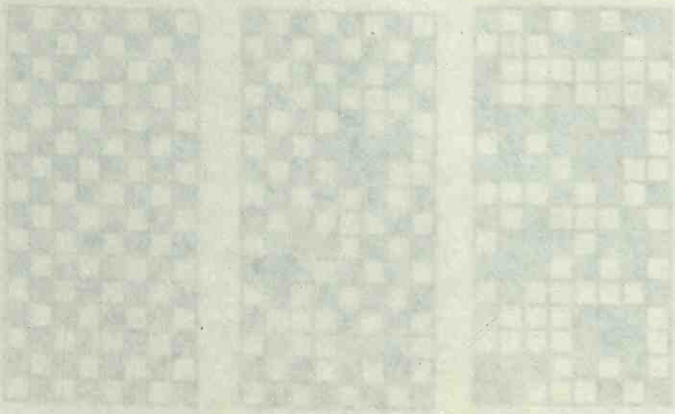
nterpretarea diagramelor de fază reprezentative entru patru substanţe (§6.2).

ă se exprime echilibrele de fază prin potenţialul himic al fazelor şi dependenţa echilibrului de fază le temperatură (ec. 1) şi presiune (ec. 2).

5. Să se calculeze presiunea de vapori la aplicarea unei presiuni suplimentare asupra unui lichid (ec. 3).
6. Calculul curbelor de echilibru între faze, folosind **ecuaţia Clapeyron** (ec. 4) pentru echilibrul solid-lichid şi ecuaţia aproximativă **Clausius-Clapeyron** pentru echilibrele lichid-vapori (ec. 9) şi solid-vapori.
7. **Clasificarea Ehrenfest** a tranziţiilor de fază de **ordinul întâi** sau de **ordinul al doilea** şi semnificaţia termenului de **tranziţie** λ (§6.5).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY





BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7 PROPRIETĂŢILE AMESTECURILOR SIMPLE

Descrierea termodinamică a amestecurilor
7.1. Mărimi parţial molare
7.2. Termodinamica amestecării
7.3. Potenţiale chimice ale lichidelor

Proprietăţile soluţiilor
7.4. Amestecuri de lichide
7.5. Proprietăţi coligative

Activităţi
7.6. Activitatea solventului
7.7. Activitatea solutului

Verificarea cunoştinţelor

Capitolul începe prin dezvoltarea conceptului de potenţial chimic pentru a arăta că acesta este un caz particular al unei clase de proprietăţi numite mărimi parţial molare. Apoi se va examina modul în care se foloseşte potenţialul chimic al unei substanţe pentru a descrie proprietăţile fizice ale unui amestec în care acesta există. Principiul de bază de care trebuie să ţinem seama, ca şi în capitolul 6, este că la echilibru, potenţialul chimic al unei specii este acelaşi în fiecare fază.

Se va arăta, folosind observaţiile experimentale cunoscute ca legile lui Raoult şi Henry, că potenţialul chimic al unei substanţe se poate exprima prin fracţia sa molară într-un amestec. Cu acest rezultat stabilit este relativ uşor să se calculeze efectul unui solut asupra anumitor proprietăţi termodinamice ale unei soluţii. Aceste proprietăţi cuprind scăderea presiunii de vapori a solventului, ridicarea punctului său de fierbere, scăderea punctului său de congelare şi originea presiunii osmotice. În final, se va vedea modul în care potenţialul chimic al unei substanţe dintr-un amestec real poate fi exprimat prin intermediul unei proprietăţi, cunoscută ca activitate. Se va arăta modul în care poate fi măsurată activitatea şi se va încheia cu o scurtă discuţie asupra definirii stărilor standard ale solvenţilor şi substanţelor dizolvate.

După ce s-au prezentat substanţele pure şi transformările simple, dar importante pe care le suferă, vom examina în continuare amestecurile. Se vor considera numai amestecurile de substanţe care nu reacţionează şi se va prezenta descrierea amestecurilor de substanţe care reacţionează în capitolul 9. În acest stadiu ne vom ocupa îndeosebi de amestecurile binare (amestecuri de doi componenţi A şi B). Prin urmare, de multe ori vom simplifica ecuaţiile folosind relaţia $x_A + x_B = 1$.

O altă restricţie a acestui capitol este aceea că vom considera mai ales **soluţiile de neelectroliţi**, în care solutul nu este prezent sub formă de ioni. Problemele speciale ale **soluţiilor de electroliţi**, soluţii în care solutul este ionizat iar ionii interacţionează în general puternic unul cu celălalt, se vor prezenta în capitolul 10.

DESCRIEREA TERMODINAMICĂ A AMESTECURILOR

În acest capitol, ca şi în cele ce urmează, avem nevoie de o serie de concepte care să ne permită să aplicăm termodinamica la amestecuri de compoziţie variabilă. S-a arătat anterior că presiunea parţială, care este contribuţia unui component la presiunea totală, se foloseşte pentru tratarea proprietăţilor amestecurilor de gaze. Pentru o descriere mai generală a amstecurilor termodinamice trebuie introduse şi alte proprietăţi "parţiale" analoage.

7.1. Mărimi parţial molare

Proprietatea parţial molară cel mai uşor de redat este volumul parţial molar sau contribuţia pe care un component o aduce la volumul total al unei probe.

Volumul parţial molar

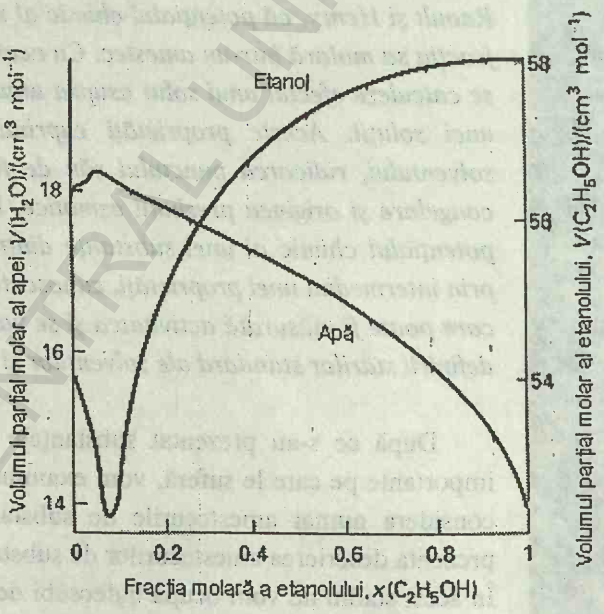


Fig. 7.1. Volumele parţial molare ale apei şi etanolului la 25°C. Remarcăm scalele diferite (apa în stânga şi etanolul în dreapta).

Să ne imaginăm un volum mare de apă pură la 25°C. Când se mai adaugă 1 mol H_2O, volumul creşte cu 18 cm^3 şi putem spune că 18 $cm^3\ mol^{-1}$ este volumul molar al apei pure. Dar, dacă adăugăm 1 mol H_2O la un volum mare de etanol pur, volumul creşte numai cu 14 cm^3. Motivul pentru creşterea diferită de volum este că volumul ocupat de un număr dat de molecule de apă depinde de natura moleculelor care le înconjoară. În ultimul caz, există atât de mult etanol prezent încât fiecare moleculă de H_2O este înconjurată de molecule de etanol şi împachetarea moleculelor face ca moleculele de H_2O să ocupe un volum total de numai 14 cm^3. Mărimea 14

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cm^3mol^{-1} reprezintă volumul parţial molar al apei în etanol pur. În general, **volumul parţial molar** al unei substanţe A într-un amestec este variaţia de volum la adăugarea a 1 mol de A la un exces mare de amestec.

Volumele parţial molare ale componenţilor unui amestec binar de A şi B variază cu compoziţia, întrucât înconjurarea fiecărui tip de molecule se schimbă când compoziţia variază de la A pur la B pur. Această modificare a înconjurării moleculare şi, ca urmare, modificarea forţelor de interacţiune dintre molecule, conduce la variaţia proprietăţilor termodinamice ale unui amestec când variază compoziţia sa. Volumele parţial molare ale apei şi etanolului pe întregul domeniu de compoziţie la 25°C sunt indicate în Fig. 7.1.

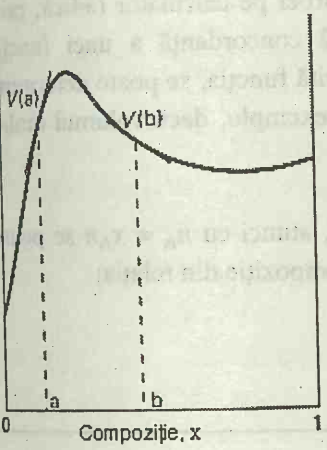


Fig. 7.2. Volumul parţial molar al unei substanţe este panta volumului total al probei în funcţie de compoziţie. În general, mărimile parţial molare variază cu compoziţia, aşa cum se arată prin pantele diferite la compoziţiile a şi b. Notăm că volumul parţial molar la b este negativ: volumul total al probei scade la adăugarea componentului.

Volumul parţial molar V_J al unei substanţe J într-un amestec de compoziţie dată se defineşte riguros astfel:

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J}\right)_{p,T,n'} \qquad (1)$$

unde n_J este cantitatea (numărul de moli) de component J, iar indicele n' arată că toate celelalte substanţe sunt prezente în cantităţi constante. Volumul parţial molar este panta graficului volumului total când variază cantitatea lui J, presiunea, temperatura şi cantitatea celorlalţi componenţi fiind constante (Fig. 7.2). Valoarea sa depinde de compoziţie, după cum am văzut pentru apă şi etanol. Definiţia presupune că dacă se schimbă compoziţia amestecului prin adăugarea a dn_A moli de A şi dn_B moli de B, volumul amestecului variază cu:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B \qquad (2)$$

Odată cunoscute volumele parţial molare al celor doi componenţi ai unui amstec la compoziţia (şi temperatura) de interes, putem stabili volumul total V al amestecului folosind relaţia:

$$V = n_A V_A + n_B V_B \qquad (3)$$

JUSTIFICARE

Considerăm o probă foarte mare de amestec de compoziţie specificată. Atunci, la adăugarea unei cantităţi n_A din A la amestec, compoziţia rămâne practic neschimbată, volumul parţial molar V_A este constant, iar volumul probei variază cu $n_A V_A$. Dacă se adaugă n_B din B, volumul variază cu $n_B V_B$ din acelaşi motiv. Variaţia totală a volumului este deci $n_A V_A + n_B V_B$. Proba ocupă acum un volum mai mare, dar proporţiile componenţilor rămân aceleaşi. În acest stadiu se extrage din volumul mărit o probă conţinând n_A de A şi n_B de B. Volumul său este $n_A V_A + n_B V_B$. Întrucât V este o funcţie de stare, aceeaşi probă poate fi preparată prin simpla amestecare a cantităţilor corespunzătoare de A şi B. Aceasta justifică ec. 3.

Volumele parţial molare (şi în general mărimile parţial molare) pot fi

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

măsurate în diverse moduri. O metodă este măsurarea dependenţei volumului de compoziţie şi compararea volumului observat cu o funcţie de fracţia molară x_A, folosind un program de fitare a curbei pe calculator (adică, prin găsirea parametrilor care dau cea mai bună concordanţă a unei funcţii particulare cu datele experimentale). Odată găsită funcţia, se poate determina panta ei la orice compoziţie prin derivare. De exemplu, dacă volumul molar al unui amestec este descris de funcţia

$$V_m = a + bx_A + c(x_A{}^2 - 1)$$

cu valori particulare ale parametrilor a, b şi c, atunci cu $n_A = x_A n$ se poate obţine volumul parţial molar al lui A la orice compoziţie din relaţia:

$$V_A = \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_A}\right)_{p,T} = b + 2cx_A$$

Exemplul 7.1. *Folosirea volumelor parţial molare*

Volumul total al unei soluţii de etanol la 25°C conţinând 1,000 kg de apă este dat de expresia:

$$V/\text{mL} = 1002{,}93 + 54{,}6664\,(m/m^\theta) - 0{,}36394\,((m/m^\theta)^2 + 0{,}028256\,(m/m^\theta)^3$$

unde m este molalitatea şi $m^\theta = 1$ mol kg^{-1}. Să se calculeze volumele parţial molare ale etanolului şi apei într-o soluţie preparată prin amestecarea a 1,000 kg de apă şi 500,0 g de etanol.

Metoda. Mai întâi se calculează molalitatea etanolului (masa sa molară este 46,069 g mol^{-1}) şi apoi volumul total al soluţiei. Se determină apoi volumul parţial molar al etanolului prin derivarea lui V în funcţie de n_E, unde n_E este cantitatea de C_2H_5OH din soluţie. Pentru această derivare notăm că $n_E = (m/m^\theta) \times 1$ mol, dacă masa solventului este 1,000 kg. Volumul parţial molar al apei V_A se poate obţine folosind ec. 3.

Rezolvare. Cantitatea de C_2H_5OH din soluţie este:

$$n_E = \frac{500{,}0\,\text{g}}{46{,}069\,\text{g mol}^{-1}} = 10{,}85\,\text{mol}$$

Rezultă că molalitatea etanolului în soluţie este 10,85 mol kg^{-1} şi deci că $m/m^\theta = 10{,}85$. Volumul total al soluţiei este prin urmare:

$$V/\text{mL} = 1002{,}93 + 54{,}6664 \times 10{,}85 - 0{,}36394 \times (10{,}85)^2 + \\ + 0{,}028256 \times (10{,}85)^3 = 1589$$

Deci, volumul este 1589 mL. Volumul parţial molar al etanolului se obţine din:

$$V_E = \left(\frac{\partial V}{\partial n_E}\right)_{n_A} = \frac{1}{1\,\text{mol}}\left(\frac{\partial V}{\partial (m/m^\theta)}\right)_{n_A} =$$

$$= \frac{1\,\text{mL}}{1\,\text{mol}} \times \{54{,}6664 - 2 \times 0{,}36394(m/m^\theta) + 3 \times 0{,}028256(m/m^\theta)^2\}$$

La molalitatea soluţiei această expresie conduce la 56,75 mL mol^{-1}. Ecuaţia 3 se explicitează la:

$$V_A = \frac{V - n_E V_E}{n_A}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Substituirea valorilor calculate anterior, împreună cu $n_A = 55{,}51$ moli conduce la:

$$V_A = \frac{1589\,\text{mL} - (10{,}85\,\text{mol}) \times (56{,}75\,\text{mL mol}^{-1})}{55{,}51\,\text{mol}} = 17{,}53\,\text{mL mol}^{-1}$$

Exerciţiul E 7.1. La 25°C, densitatea unei soluţii 50 de procente de masă etanol/apă este 0,914 g cm^{-3}. Ştiind că volumul parţial molar al apei în soluţie este 17,4 cm^3 mol^{-1}, care este volumul parţial molar al etanolului ? [56,4 cm^3 mol^{-1}]

Observaţie. Volumele molare (ca şi entropiile molare) sunt întotdeauna pozitive dar mărimile parţial molare corespunzătoare nu sunt neapărat pozitive. De exemplu, volumul parţial molar al $MgSO_4$ (adică volumul său parţial molar la limita de concentraţie zero) este $-1{,}4$ cm^3 mol^{-1}, ceea ce înseamnă că adăugarea a 1 mol $MgSO_4$ la un volum mare de apă produce o *scădere* de volum de 1,4 cm^3. Contracţia are loc datorită faptului că sarea distruge structura afânată a apei prin hidratarea ionilor, asigurând o împachetare mai compactă.

Energii Gibbs parţial molare

Conceptul de mărime parţial molară poate fi extins la orice funcţie de stare extensivă. Energia Gibbs parţial molară a mai fost deja întâlnită, sub numele de potenţial chimic:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{p,T,n'} \tag{4}$$

Folosind acelaşi raţionament ca acela care a condus la ec. 3, energia totală Gibbs a unui amestec binar este:

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B \tag{5}$$

unde μ_A şi μ_B sunt potenţialele chimice la compoziţia dată a amestecului.

Ecuaţia Gibbs - Duhem

Întrucât energia totală Gibbs a unui amestec este dată de ec. 5, iar potenţialele chimice depind de compoziţie, când compoziţia variază infinitezimal, se poate aştepta ca G să varieze cu:

$$dG = \mu_A\,dn_A + \mu_B\,dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

Dar, în §5.4 s-a arătat că, la presiune şi temperatură constante, energia Gibbs variază cu:

$$dG = \mu_A\,dn_A + \mu_B\,dn_B$$

Întrucât G este o funcţie de stare, cele două expresii trebuie să coincidă, ceea ce implică, la temperatură şi presiune constante, că:

$$n_A\,d\mu_A + n_B\,d\mu_B = 0 \tag{6a}$$

Această ecuaţie este un caz particular al **ecuaţiei Gibbs - Duhem**:

$$\sum_J n_J d\mu_J = 0 \tag{6b}$$

Semnificaţia ec. 6 este aceea că potenţialele chimice ale unui amestec nu

pot varia independent: într-un amestec binar, dacă unul creşte, celălalt trebuie să scadă. Acelaşi raţionament se aplică tuturor mărimilor parţial molare (vezi exemplul 7.2).

Exemplul 7.2. *Folosirea ecuaţiei Gibbs-Duhem*

Valoarea experimentală a volumului parţial molar al $K_2SO_4(aq)$ la 298 K este dată de expresia $V_B/(cm^3 mol^{-1}) = 32{,}280 + 18{,}216\,(m/m^\theta)^{1/2}$, unde m este molalitatea pentru K_2SO_4. Să se folosească ecuaţia Gibbs-Duhem pentru a deduce o ecuaţie pentru volumul molar al apei în soluţie. Volumul molar al apei pure la 298 K este 18,079 $cm^3\ mol^{-1}$.

Metoda. Ecuaţia Gibbs-Duhem pentru volumele parţial molare ale celor doi componenţi se găseşte folosind procedeul stabilit mai sus; se ştie că volumul este o funcţie de stare, astfel că la o variaţie dV calculată din ec. 3, el trebuie să fie la fel cu expresia dată de ec. 2. Cu această ecuaţie stabilită, se poate determina volumul parţial molar al unui component din celălalt, prin integrarea ecuaţiei.

Rezolvare. Din ec. 3 se poate scrie:

$$dV = d(n_A V_A + n_B V_B) = n_A\,dV_A + n_B\,dV_B + V_A\,dn_A + V_B\,dn_B$$

Dar din ec. 2 se ştie că:

$$dV = V_A\,dn_A + V_B\,dn_B$$

Din aceste două expresii rezultă că:

$$n_A\,dV_A + n_B\,dV_B = 0$$

Această expresie se poate aranja în:

$$dV_A = -\left(\frac{n_A}{n_B}\right) dV_B$$

Cantitatea de B în 1 kg de apă este legată de molalitatea sa prin: $n_B = (m/m^\theta) \times 1$ mol, iar cantitatea de H_2O este $n_A = (1\text{ kg})/M$, unde M este masa molară a apei. Rezultă din expresia pentru V_B că:

$$dV_B = \frac{9{,}108\,cm^3\,mol^{-1}}{(m/m^\theta)^{1/2}} \times d(m/m^\theta)$$

Forma integrată a ecuaţiei Gibbs-Duhem este deci:

$$\int_{V_A^*}^{V_A} dV_A = -\frac{9{,}108\,cm^3 \times M}{1\,kg} \int_0^{m/m^\theta} \left(\frac{m}{m^\theta}\right)^{1/2} d(m/m^\theta)$$

care conduce la:

$$V_A/(cm^3\,mol^{-1}) = 18{,}079 - 0{,}1094\,(m/m^\theta)^{3/2}$$

Comentariu. Această corelaţie a variaţiilor celor două mărimi parţial molare într-un amestec binar, unde unul creşte în timp ce celălalt scade ($dV_A \propto -dV_B$) se poate vedea din Fig. 7.1, unde creşterile volumului parţial molar al apei sunt reflectate de scăderea volumului parţial molar al etanolului şi invers.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exerciţiul E7.2. Să se arate că, dacă potenţialul chimic al unui component într-un amestec binar creşte, atunci acela al celuilalt component trebuie să scadă.

$[n_A\, d\mu_A = -n_B\, d\mu_B]$

7.2. Termodinamica amestecării

Dependenţa energiei Gibbs a unui amestec de compoziţia sa este dată de ec. 5 şi se ştie că, la temperatură şi presiune constantă, sistemul tinde spre energie Gibbs minimă. Aceasta este veriga de care avem nevoie pentru aplicarea termodinamicii la discutarea variaţiilor spontane de compoziţie, ca în cazul amestecării a două substanţe. Un exemplu simplu de proces de amestecare spontan este acela a două gaze introduse în acelaşi container. Amestecarea este spontană şi deci, trebuie să corespundă la o scădere pentru G. Se va exprima acum cantitativ această idee.

Energia Gibbs de amestecare

Fie n_A şi n_B - cantităţile a două gaze perfecte aflate în două containere; ambele sunt la temperatura T şi presiunea p. În acest stadiu iniţial, potenţialele chimice ale celor două gaze au valorile lor în stare "pură", iar energia liberă a întregului sistem este:

$$G_i = n_A\mu_A + n_B\mu_B = n_A\left\{\mu_A^\theta + RT\ln\left(\frac{p}{p^\theta}\right)\right\} + n_B\left\{\mu_B^\theta + RT\ln\left(\frac{p}{p^\theta}\right)\right\}$$

După amestecare, presiunile parţiale ale gazelor sunt p_A şi p_B, cu $p_A + p_B = p$. Energia Gibbs totală variază la:

$$G_f = n_A\left\{\mu_A^\theta + RT\ln\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)\right\} + n_B\left\{\mu_B^\theta + RT\ln\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)\right\}$$

Diferenţa $G_f - G_i$ reprezintă **energia Gibbs de amestecare** $\Delta_{am}G$ şi deci:

$$\Delta_{am}G = n_A RT\ln\left(\frac{p_A}{p}\right) + n_B RT\ln\left(\frac{p_B}{p}\right)$$

Se poate înlocui n_J cu $x_J n$ şi, folosind legea lui Dalton (§1.2) se scrie $p_J/p = x_J$ pentru fiecare component, ceea ce conduce la:

$$\Delta_{am}G = nRT\,(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (7)^o$$

Întrucât fracţiile molare nu sunt niciodată mai mari de 1, logaritmii din această ecuaţie sunt negativi şi $\Delta_{am}G < 0$ (Fig.7.3)

Concluzia că $\Delta_{am}G$ este negativ confirmă că gazele perfecte se amestecă spontan în orice proporţie. Totodată ecuaţia ne permite să analizăm procesul cantitativ. Se vede, de exemplu, că pentru gazele perfecte $\Delta_{am}G$ este direct proporţional cu temperatura, dar este independent de presiunea totală.

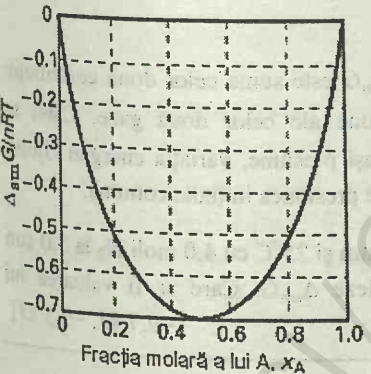


Fig. 7.3. Energia Gibbs de amestecare a două gaze perfecte şi (cum se va arăta mai departe) a două lichide care formează o soluţie ideală. Energia Gibbs este negativă pentru toate compoziţiile şi temperaturile, şi deci gazele perfecte se amestecă spontan în toate proporţiile.

Exemplul 7.3. *Calcularea energiei Gibbs de amestecare*

Un container este împărţit în două compartimente. Unul conţine 3,0 moli H_2 la

1,0 atm şi 25°C; celălalt conţine 1,0 mol N_2 la 3,0 atm şi 25°C. Să se calculeze energia Gibbs de amestecare, când se îndepărtează peretele despărţitor. Se presupune o comportare perfectă.

Metoda. Putem proceda la calcularea energiei Gibbs iniţiale din potenţialele chimice. Apoi trebuie să calculăm energia Gibbs a sistemului când ambele gaze ocupă acelaşi volum. Pentru aceasta, avem nevoie de presiunile parţiale finale ale gazelor. Pentru a calcula aceste presiuni parţiale, trebuie să cunoaştem volumul final, care este suma celor două volume iniţiale. Aceste volume iniţiale se pot obţine din legea gazelor perfecte şi presiunile iniţiale ale celor doi componenţi separaţi.

Rezolvare. Energia Gibbs iniţială este:

$$G_i = 3{,}0\ \text{mol} \times \{\mu^\theta(H_2) + RT \ln 1{,}0\} + 1{,}0\ \text{mol} \times \{\mu^\theta(N_2) + RT \ln 3{,}0\}$$

Volumele ocupate iniţial sunt:

$$V(H_2) = \frac{3{,}0\ \text{mol} \times RT}{1{,}0\ \text{atm}} \qquad V(N_2) = \frac{1{,}0\ \text{mol} \times RT}{3{,}0\ \text{atm}}$$

astfel că volumul total al containerului este:

$$V = RT\left(3{,}0 + \frac{1{,}0}{3{,}0}\right) \times \frac{1\ \text{mol}}{1\ \text{atm}} = \frac{10{,}0\ \text{mol} \times RT}{3{,}0\ \text{atm}}$$

presiunea finală (cu $n = 4{,}0$ moli) este deci:

$$p = \frac{nRT}{V} = 1{,}2\ \text{atm}$$

Presiunile parţiale finale, folosind $x(H_2) = 0{,}75$ şi $x(N_2) = 0{,}25$ sunt $p(H_2) = 0{,}90$ atm şi $p(N_2) = 0{,}30$ atm, iar energia Gibbs finală este:

$$G_f = 3{,}0\ \text{mol} \times \{\mu^\theta(H_2) + RT \ln 0{,}90\} + 1{,}0\ \text{mol} \times \{\mu^\theta(N_2) + RT \ln 0{,}30\}$$

Energia Gibbs de amestecare este diferenţa $G_f - G_i$ sau $-2{,}62\ \text{mol} \times RT$, care conduce la valoarea −6,5 kJ.

Comentariu. În acest exemplu, valoarea lui $\Delta_{am}G$ este suma celor două contribuţii: amestecarea propriu-zisă şi variaţiile de presiune ale celor două gaze. Când se amestecă 3,0 mol de H_2 cu 1,0 mol N_2 la aceeaşi presiune, variaţia energiei Gibbs, dată de ec. 7, este −5,6 kJ şi este independentă de presiunea iniţială, comună.

Exerciţiul E7.3. Se amestecă 2,0 moli H_2 la 2,0 atm şi 25°C cu 4,0 moli N_2 la 3,0 atm şi 25°C, la volum total constant. Să se calculeze $\Delta_{am}G$. Care ar fi valoarea lui $\Delta_{am}G$ dacă presiunile iniţiale ar fi identice ? [−9,7 kJ, −9,5 kJ]

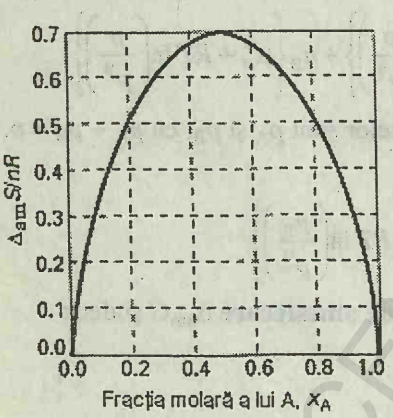


Fig. 7.4. Entropia de amestecare a două gaze perfecte şi (cum se va arăta mai târziu) a două lichide care formează o soluţie ideală. Entropia creşte pentru orice compoziţie şi temperatură, deci gazele perfecte se amestecă spontan în orice proporţie. Întrucât nu există transfer de căldură cu mediul, la amestecarea gazelor perfecte entropia mediului rămâne neschimbată. Deci, graficul arată şi entropia totală a sistemului plus aceea a mediului, la amestecarea gazelor perfecte.

Alte funcţii termodinamice de amestecare

Expresia pentru $\Delta_{am}G$ ne permite să calculăm şi **entropia de amestecare** $\Delta_{am}S$. Întrucât $(\partial G/\partial T)_{p,n} = -S$, rezultă imediat din ec. 7 că, pentru un amestec de gaze perfecte:

$$\Delta_{am}S = -\left(\frac{\partial \Delta_{am}G}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (8)^\circ$$

Întrucât $\ln x < 0$, rezultă că $\Delta_{am}S > 0$ pentru orice compoziţie (Fig. 7.4). Această creştere de entropie este ceea ce se aşteaptă la dispersarea unui gaz în

altul, iar sistemul devine mai haotic. Energia Gibbs de amestecare din exemplul 7.3 a fost calculată la –2,62 mol×R astfel că entropia de amestecare corespunzătoare este +2,62 mol×R, sau +22 J K^{-1}.

Entalpia de amestecare $\Delta_{am}H$ a două gaze perfecte se poate găsi din $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (întrucât $\Delta T = 0$ pentru procesul izoterm). Din ecuaţiile 7 şi 8 se găseşte că

$$\Delta_{am}H = 0 \text{ (la } T, p \text{ constante)} \qquad (9)^{o}$$

entalpia de amestecare este zero, cum este de aşteptat pentru un sistem în care nu există interacţiuni între particule. Rezultă că toată forţa motrice provine din creşterea de entropie a sistemului (întrucât $\Delta_{am}H = 0$, entropia mediului este neschimbată).

INTERPRETARE MOLECULARĂ 7.1.

Înainte de amestecarea a două gaze A şi B, putem fi siguri că o moleculă va fi de A dacă este luată dintr-o regiune a containerului şi B, dacă este aleasă din cealaltă regiune. După amestecare, când moleculele se deplasează liber în tot containerul, nu se poate prevedea cu certitudine dacă o anumită moleculă va fi de A sau de B. Deci, are loc o creştere a dezordinii la amestecare.

Materialul prezentat în §4.2. poate fi folosit pentru prevederea creşterii de entropie care însoţeşte amestecarea. Dacă volumul ocupat de moleculele speciei J variază de la V_J la V, variaţia de entropie este:

$$\Delta S = n_J R \ln\left(\frac{V}{V_J}\right)$$

Variaţia de entropie când moleculele celor două gaze A şi B se răspândesc în acest fel este:

$$\Delta_{am}S = n_A R \ln\left(\frac{V}{V_A}\right) + n_B R \ln\left(\frac{V}{V_B}\right)$$

Din legea gazelor perfecte, cu $V = (n_A + n_B)RT/p$ şi $V_J = n_J RT/p$, rezultă că:

$$\Delta_{am}S = n_A R \ln\left(\frac{n_A + n_B}{n_A}\right) + n_B R \ln\left(\frac{n_A + n_B}{n_B}\right) =$$

$$= n_A R \ln\left(\frac{1}{x_A}\right) + n_B R \ln\left(\frac{1}{x_B}\right)$$

care se rearanjează în ec. 8.

Absenţa oricărei entalpii de amestecare provine din faptul că, într-un gaz perfect, moleculele nu interacţionează între ele. Atunci, rezultă de asemenea:

$$\Delta_{am}G = \Delta_{am}H - T\Delta_{am}S = -T\Delta_{am}S$$

Substituirea expresiei precedente în această ultimă relaţie conduce la ec. 7. Se poate conchide deci că energia Gibbs de amestecare rezultă din variaţia dezordinii sistemului, care provine din împrăştierea haotică a moleculelor celor două gaze.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

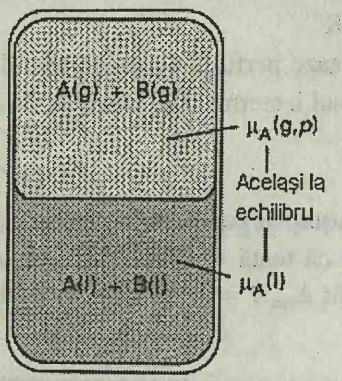


Fig. 7.5. La echilibru, potenţialul chimic al substanţei A în fază de vapori este egal cu potenţialul său chimic în faza condensată. Egalitatea se menţine şi dacă este prezentă o soluţie. Întrucât potenţialul chimic al lui A în stare de vapori depinde de presiunea sa parţială de vapori, rezultă că potenţialul chimic al lichidului A poate fi corelat cu presiunea sa parţială de vapori.

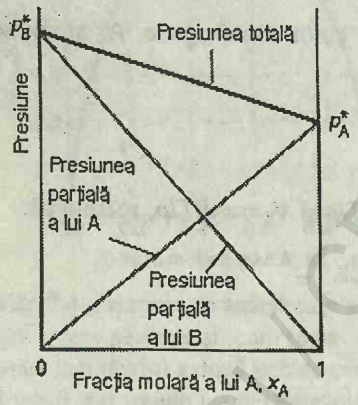


Fig. 7.6. Presiunea totală de vapori şi cele două presiuni parţiale de vapori ale unui amestec ideal binar sunt proporţionale cu fracţiile molare ale componenţilor.

7.3. Potenţiale chimice ale lichidelor

Pentru a discuta proprietăţile de echilibru ale amestecurilor de lichide trebuie să cunoaştem cum variază potenţialul chimic al unui lichid cu compoziţia sa. Pentru a calcula valoarea sa, se foloseşte faptul că, la echilibru, potenţialul chimic al unei substanţe prezentă în stare de vapori este egal cu potenţialul său chimic în stare lichidă.

Soluţii ideale

Vom nota mărimile referitoare la substanţele pure prin indicele superior *, astfel încât potenţialul chimic al lichidului pur A este $\mu_A^*(l)$. Întrucât presiunea de vapori a lichidului pur este p_A^*, din ec. 5.17 rezultă că potenţialul chimic al componentului A în stare de vapori este $\mu^\theta + RT\ln(p_A^*/p^\theta)$. Aceste două potenţiale chimice sunt egale la echilibru (Fig. 7.5), şi deci se poate scrie:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\theta + RT\ln\left(\frac{p_A^*}{p^\theta}\right)$$

Dacă o altă substanţă, un solut este prezent în lichid, potenţialul chimic al lui A în lichid este $\mu_A(l)$ şi presiunea sa de vapori este p_A. În acest caz:

$$\mu_A(l) = \mu_A^\theta + RT\ln\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)$$

Combinând aceste două ecuaţii pentru a elimina potenţialul chimic standard al gazului se obţine:

$$\mu_A(l) = \mu_A^* + RT\ln\left(\frac{p_A}{p_A^*}\right) \qquad (10)^\circ$$

Ultima etapă se bazează pe informaţia experimentală suplimentară asupra relaţiei dintre raportul presiunilor de vapori şi compoziţia lichidului. Într-o serie de experimente asupra amestecurilor de lichide cu proprietăţi asemănătoare (de exemplu benzen şi metilbenzen), chimistul francez François Raoult a găsit că raportul presiunii parţiale de vapori a fiecărui component la presiunea de vapori a unui lichid pur, p_A/p_A^*, este aproximativ egal cu fracţia molară a lui A în amestec. Adică el a stabilit

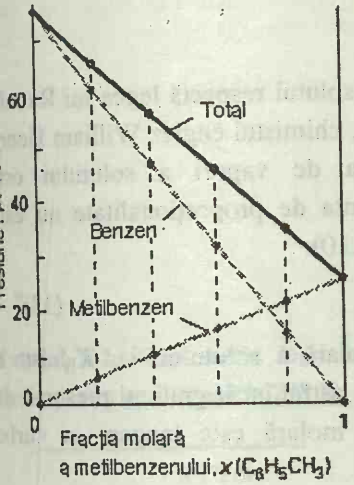
Legea lui Raoult: $p_A = x_A p_A^*$ $\qquad (11)^\circ$

Această lege este ilustrată în Fig. 7.6. Unele amestecuri respectă foarte bine legea lui Raoult, în special când componenţii chimici sunt asemănători (Fig. 7.7). Amestecurile care respectă legea pe tot domeniul de concentraţie, de la A pur la B pur, se numesc **soluţii ideale**. Ecuaţiile referitoare la soluţiile ideale vor fi notate prin indicele superior $^\circ$, ca în ec. 11.

Pentru o soluţie ideală, din ecuaţiile 10 şi 11 rezultă că potenţialul chimic al unui solvent într-o soluţie este legat de fracţia sa molară prin:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT\ln x_A \qquad (12)^\circ$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



ig. 7.7. Două lichide similare, în cest caz benzenul şi toluenul, se omportă ideal, iar variaţia resiunilor lor de vapori cu ompoziţia este asemănătoare cu ceea pentru o soluţie ideală.

Această relaţie importantă poate fi folosită ca *definiţie* a unei soluţii ideale (pentru că ea implică respectarea legii lui Raoult). Ea este o definiţie mai bună decât ec. 11, pentru că nu presupune că gazul este perfect.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 7.2

Originea legii lui Raoult poate fi înţeleasă, considerând vitezele cu care moleculele părăsesc şi se reîntorc în lichid. Legea reflectă faptul că prezenţa unui al doilea component reduce viteza cu care moleculele de A părăsesc suprafaţa lichidului, dar nu inhibă viteza cu care ele se reîntorc (Fig. 7.8).

Viteza cu care moleculele A părăsesc suprafaţa este proporţională cu numărul lor la suprafaţă, care la rândul său este proporţional cu fracţia molară a lui A:

viteza de vaporizare = $k\,x_A$

unde k este o constantă de proporţionalitate. Viteza cu care moleculele condensează este proporţională cu concentraţia lor în fază gazoasă, care este proporţională cu presiunea lor parţială:

viteza de condensare = $k'\,p_A$

La echilibru, vitezele de evaporare şi condensare sunt egale, deci:

$$k'p_A = k\,x_A$$

Rezultă că

$$p_A = \frac{k}{k'} \times x_A$$

Pentru lichidul pur, $x_A = 1$, deci

$$p_A^* = \frac{k}{k'}$$

Substituind această relaţie în penultima se obţine ec. 11.

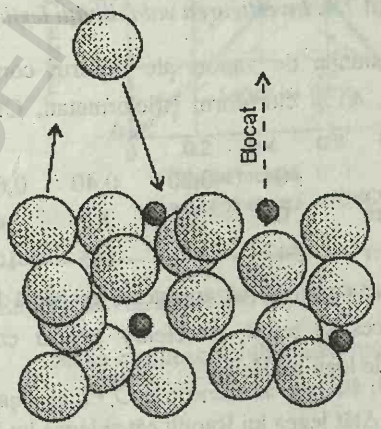


Fig. 7.8. O reprezentare schematică a bazei moleculare a legii lui Raoult. Sferele mari reprezintă moleculele de solvent de la suprafaţa unei soluţii (sferele din stratul superior), iar sferele mici sunt moleculele de solut. Acestea împiedică moleculele de solvent să scape în faza de vapori, dar nu le împiedică să se întoarcă.

Unele soluţii se îndepărtează semnificativ de legea lui Raoult (Fig. 7.9). Cu toate acestea, chiar şi în aceste cazuri legea este respectată pe măsură ce componentul în exces (solventul) se apropie de starea pură. Legea este deci o bună aproximare pentru solvent, dacă soluţia este diluată.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

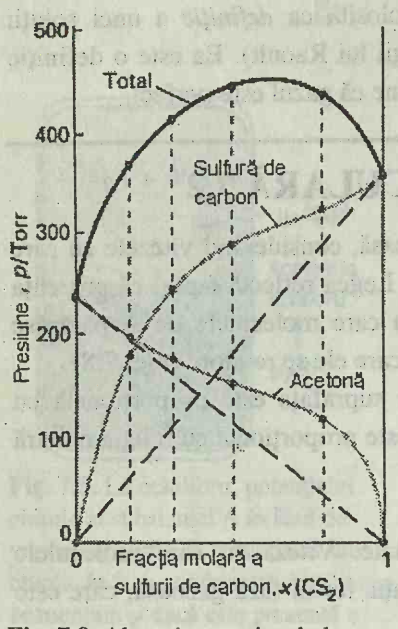


Fig. 7.9. Abateri puternice de la idealitate prezintă lichidele cu proprietăţi diferite (în acest caz disulfura de carbon şi acetona).

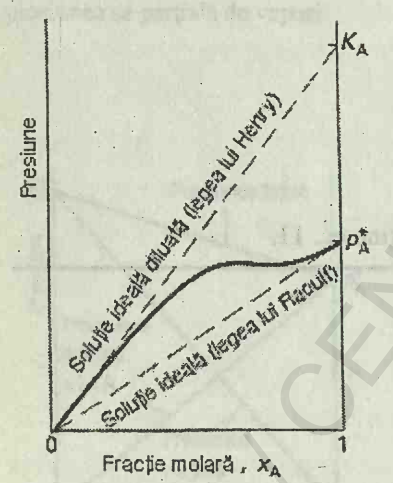


Fig. 7.10. Când un component (solventul) este aproape pur, presiunea sa de vapori este proporţională cu fracţia molară, având panta p_A^* (legea lui Raoult). Când componentul este minoritar (solutul) presiunea sa de vapori este proporţională tot cu fracţia molară, dar constanta de proporţionalitate este acum K_A (legea lui Henry).

Soluţii ideale diluate

În soluţiile ideale, atât solventul cât şi solutul respectă legea lui Raoult. Dar, pentru soluţii reale la concentraţii mici, chimistul englez William Henry a găsit experimental că, deşi presiunea de vapori a solutului este proporţională cu fracţia sa molară, constanta de proporţionalitate nu este presiunea de vapori a substanţei pure (Fig. 7.10):

Legea lui Henry: $p_B = x_B K_B$ (13)°

În această expresie x_B este fracţia molară a solutului, iar K_B este o constantă (cu dimensiuni de presiune) aleasă astfel încât graficul presiunii de vapori a lui B în funcţie de fracţia sa molară este tangent la curba experimentală la $x_B = 0$.

Amestecurile pentru care (a) solutul respectă legea lui Henry, iar (b) solventul respectă legea lui Raoult se numesc **soluţii ideale diluate**. Şi aceste ecuaţii deduse din legea lui Henry se vor nota cu indicele °.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 7.3

Diferenţa în comportare a solutului şi solventului la concentraţii mici (exprimate de legile lui Henry şi Raoult, respectiv) provine din faptul că, într-o soluţie diluată, moleculele de solvent sunt într-o înconjurare foarte asemănătoare cu aceea pe care o au în lichidul pur, în timp ce solutul este înconjurat de molecule de solvent. Astfel, solventul se comportă ca un lichid pur uşor modificat, în timp ce solutul se comportă cu totul diferit de starea sa de component pur, în afară de cazul când moleculele de solvent şi de solut sunt foarte asemănătoare, caz în care şi solutul respectă legea lui Raoult.

Exemplul 7.4. *Investigarea valabilităţii legilor lui Raoult şi Henry*

Presiunile de vapori ale fiecărui component într-un amestec de propanonă (acetonă, A) şi cloroform (triclormetan, C) s-au măsurat la 35°C, cu următoarele rezultate:

x_C	0	0,20	0,40	0,670	0,80	1
p_C / Torr	0	35	82	142	219	293
p_A / Torr	347	270	185	102	37	0

Să se confirme că amestecul respectă legea lui Raoult pentru componentul în mare exces şi legea lui Henry pentru componentul minoritar. Să se găsească constantele legii lui Henry.

Metoda. Atât legea lui Raoult cât şi legea lui Henry sunt definite prin forma graficului presiunii parţiale de vapori în funcţie de fracţia molară. Prin urmare, ar trebui să reprezentăm presiunea parţială de vapori în funcţie de fracţia molară. Legea lui Raoult este testată prin compararea datelor cu dreapta $p_J = x_J p_J^*$ pentru fiecare component în regiunea în care el este în exces (şi acţionează ca un solvent). Legea lui Henry este

testată prin găsirea unei drepte $p = x\,K$, tangentă la fiecare din curbele presiunii parţiale de vapori în domeniul x mic, unde componentul poate fi tratat ca solut. Datele sunt reprezentate în Fig. 7.11, împreună cu liniile legii lui Raoult. Legea lui Henry conduce la $k = 175$ Torr pentru acetonă şi $K = 165$ Torr pentru cloroform.

Comentariu. Observăm că sistemul se abate atât de la legea lui Raoult cât şi de la legea lui Henry, chiar pentru depărtări mici de $x = 1$ şi $x = 0$, respectiv. Ne vom ocupa de aceste abateri în §7.6.

Exerciţiul E7.4. Presiunea de vapori a clormetanului în diferite fracţii molare într-un amestec la 25°C are următoarele valori:

x	0,005	0,009	0,0019	0,024
p / Torr	205	363	756	946

Să se evalueze constanta legii lui Henry [4×10^4 Torr]

Tabelul 7.1. Constantele legii lui Henry pentru gaze în apă la 298 K

	K / Torr
CO_2	$1{,}25\times10^6$
H_2	$5{,}34\times10^7$
N_2	$6{,}51\times10^7$
O_2	$3{,}30\times10^7$

Câteva date ale legii lui Henry sunt trecute în tabelul 7.1. Indicând totodată şi o legătură între fracţia molară a solutului şi presiunea sa parţială, datele din tabel pot fi folosite şi pentru calculul solubilităţii gazelor. Următorul exemplu ilustrează procedeul.

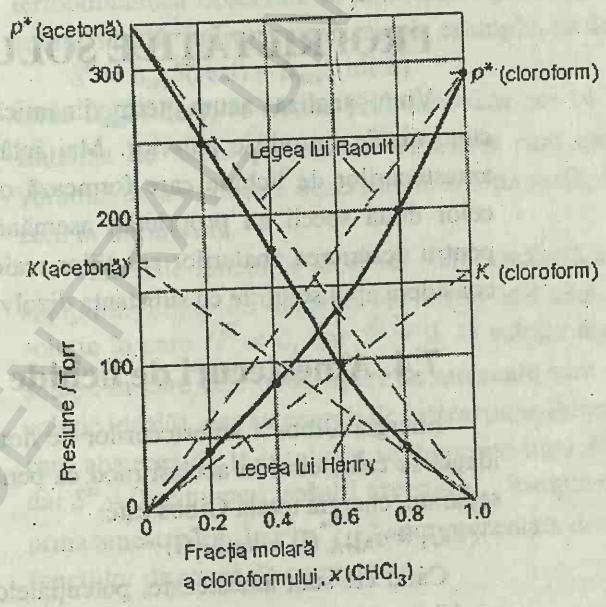


Fig. 7.11. Presiunile parţiale de vapori experimentale ale unui amestec de cloroform şi acetonă, pe baza datelor din exemplul 7.4. Valorile lui K sunt obţinute prin extrapolarea presiunilor de vapori ale soluţiilor diluate, aşa cum se explică în exemplu.

Exemplul 7.5. *Folosirea legii lui Henry*

Să se evalueze solubilitatea molară (solubilitatea în moli la litru) a oxigenului în apă, la 25°C şi o presiune parţială de 160 Torr, presiunea sa parţială în atmosferă la nivelul mării.

Metoda. Fracţia molară a solutului este dată de legea lui Henry $x = p/K$, unde p este presiunea sa parţială. Tot ceea ce ar trebui să facem este să calculăm fracţia molară care corespunde la presiunea parţială stabilită şi să transformăm acea fracţie molară într-o concentraţie molară. Pentru ultima parte, se calculează cantitatea de O_2 dizolvat

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în 1,00 kg de apă (care corespunde la cca 1,00 L apă). Soluţia este diluată, deci se poate simplifica expresia pentru fracţia molară.

Rezolvare. Întrucât cantitatea de O_2 dizolvat este mică, fracţia sa molară este:

$$x(O_2) = \frac{n(O_2)}{n(O_2)+n(H_2O)} \approx \frac{n(O_2)}{n(H_2O)}$$

Deci,

$$n(O_2) \approx x(O_2)n(H_2O) = \frac{p}{K} \times n(H_2O)$$

$$\approx \frac{160\,\text{Torr}}{3{,}30\times10^{7}\,\text{Torr}} \times 55{,}5\,\text{mol} = 2{,}7\times10^{-4}\,\text{moli}$$

Molalitatea soluţiei saturate este deci $2{,}7\times10^{-4}$ mol kg^{-1}, corespunzând unei concentraţii de aproximativ $2{,}7\times10^{-4}$ mol L^{-1}.

Comentariu. Cunoaşterea constantelor legii lui Henry pentru gaze în grăsimi şi lipide este importantă pentru studiul respiraţiei, în special când presiunea oxigenului este anormală, ca în scufundări marine sau în ascensiuni montane.

Exzerciţiul E7.5. Să se calculeze solubilitatea azotului în apă expusă la aer la 25°C; presiunile parţiale sunt calculate în exemplul 1.6. [$5{,}1\times10^{-4}$ mol L^{-1}]

PROPRIETĂŢILE SOLUŢIILOR

Vom analiza acum termodinamica amestecării lichidelor folosind cunoştinţele introduse anterior. Mai întâi, vom considera cazul simplu al amestecurilor de lichide care formează o soluţie ideală, în care moleculele celor două specii au proprietăţi asemănătoare. Această tratare oferă baza pentru descrierea abaterilor soluţiilor reale de la comportarea ideală. Se vor considera apoi soluţiile cu substanţa dizolvată nevolatilă.

7.4. Amestecuri de lichide

Energia Gibbs a amestecurilor de două lichide pentru a forma o soluţie ideală se calculează în acelaşi mod ca pentru două gaze. Când lichidele sunt separate, energia totală Gibbs este:

$$G_i = n_A\mu_A^*(l) + n_B\mu_B^*(l)$$

Când ele sunt amestecate, potenţialele chimice individuale sunt date de ec. 12, iar energia totală Gibbs este:

$$G_f = n_A\{\mu_A^*(l) + RT\ln x_A\} + n_B\{\mu_B^*(l) + RT\ln x_B\}$$

În consecinţă, energia Gibbs de amestecare este

$$\Delta_{am}G = nRT\,(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B) \qquad (14)^o$$

unde $n = n_A + n_B$.

Ecuaţia 14 este asemănătoare cu aceea pentru două gaze perfecte şi toate concluziile deduse acolo sunt valabile şi aici: forţa motrice pentru amestecare este creşterea de entropie a sistemului la dispersarea haotică a moleculelor, entalpia de amestecare fiind zero. Trebuie notat, totuşi, că idealitatea soluţiilor are sens diferit de aceea a gazelor perfecte. Într-un gaz perfect nu

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY
B. C. U. „M. EMINESCU" IAŞI

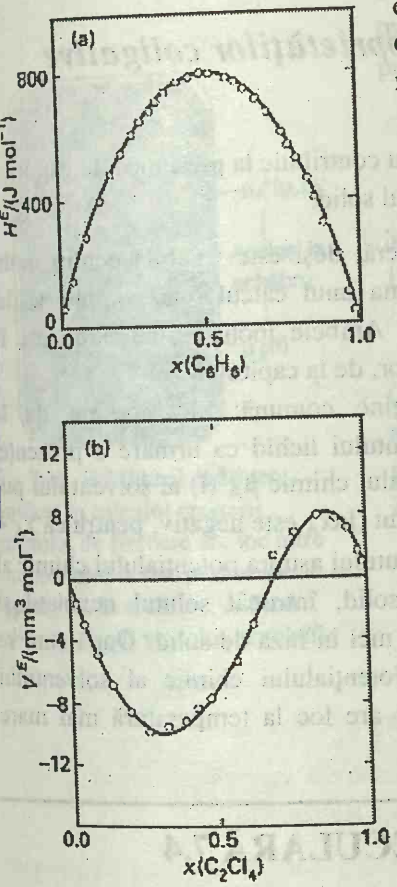


Fig. 7.12. Funcţii de exces experimentale la 25°C. (a) H^E pentru benzen/ciclohexan; aceasta arată că amestecarea este endotermă (pentru că $\Delta_{am}H = 0$ pentru o soluţie ideală). (b) Volumul de exces V^E pentru tetracloretan/ciclopentan; acest grafic arată că există o contracţie la fracţie molară mică de tetracloretan şi o dilatare la fracţie molară mare (pentru că $\Delta_{am}V = 0$ pentru un amestec ideal).

există *nici* o interacţiune între molecule. În soluţii ideale există interacţiuni, dar interacţiunile medii A–B din amestec sunt asemănătoare cu interacţiunile medii A–A şi B–B din lichidele pure. Variaţia energiei Gibbs de amestecare cu compoziţia este aceeaşi cu aceea deja descrisă pentru gaze în Fig. 7.3; acelaşi lucru este valabil şi pentru entropia de amestecare, Fig. 7.4.

Soluţiile reale sunt formate din particule pentru care interacţiunile A–A, A–B şi B–B sunt complet diferite. Nu numai că există o variaţie de entalpie la amestecare, dar există şi o contribuţie suplimentară la entropie, provenită din modul în care moleculele de un tip se pot grupa împreună în loc să se amestece liber cu celelalte. Dacă variaţia de entalpie este mare şi pozitivă (şi amestecarea este endotermă) sau dacă variaţia de entropie este inversă (din cauza reorganizării moleculelor, care conduce la un amestec ordonat), energia Gibbs de amestecare poate fi pozitivă. În acest caz are loc o separare spontană şi lichidele pot fi nemiscibile. Lichidele mai pot fi şi **parţial miscibile**, ceea ce înseamnă că sunt miscibile numai pe un anumit domeniu de compoziţii.

Proprietăţile termodinamice ale soluţiilor reale pot fi exprimate prin **funcţiile de exces** (G^E, S^E, etc.), care reprezintă diferenţa dintre funcţia termodinamică observată la amestecare şi funcţia corespunzătoare pentru o soluţie ideală. Entropia de exces, de exemplu, se defineşte ca:

$$S^E = \Delta_{am}S(\text{real}) - \Delta_{am}S(\text{ideal}) \qquad (15)$$

unde $\Delta_{am}S(\text{ideal})$ se obţine prin derivarea ec. 14 în funcţie de temperatură. Entalpia de exces şi volumul de exces sunt ambele egale cu entalpia şi volumul de amestecare observate în soluţia reală, întrucât valorile ideale sunt zero în fiecare caz.

Abaterile funcţiilor de exces sunt o măsură a gradului de neidealitate al soluţiilor. Legat de aceasta, un model util este **soluţia regulară**, adică o soluţie în care $H^E \neq 0$, dar $S^E = 0$. O soluţie regulară poate fi privită ca o soluţie în care cele două tipuri de molecule sunt distribuite haotic (ca într-o soluţie ideală), dar au energii de interacţiune diferite între ele. Soluţiile pentru care abaterea de la idealitate se datoreşte unui efect entropic, adică $H^E = 0$, dar $S^E \neq 0$ se numesc **soluţii atermice*** , însoţite în general de reorganizări în urma amestecării. În Fig. 7.12 sunt prezentate două exemple de dependenţă a funcţiilor de exces de compoziţie.

7.5. Proprietăţi coligative

Se va arăta acum modul în care se calculează efectul unui solut asupra punctelor de fierbere şi de congelare ale amestecurilor precum şi asupra presiunii osmotice. Toate aceste proprietăţi (în soluţii diluate) depind numai de numărul de particule prezente de solut şi nu depind de natura lor; pentru acest motiv ele se numesc **proprietăţi coligative** (însemnând că "depind de colecţie").

* Nota trad.

BCU IAŞI

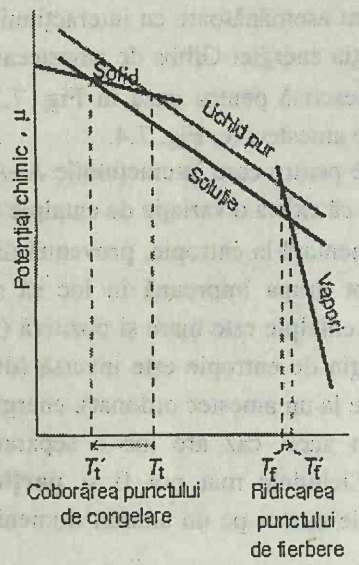


Fig. 7.13. Potenţialul chimic al unui solvent în prezenţa unui solut. Scăderea potenţialului chimic al lichidului are un efect mai mare asupra punctului de congelare decât asupra punctului de fierbere, din cauza unghiurilor sub care se intersectează liniile (care sunt determinate de entropie; reamintim Fig. 6.10).

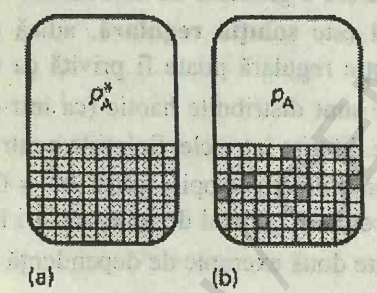


Fig. 7.14. (a) Presiunea de vapori a unui lichid pur reprezintă un echilibru între dezordinea crescută prin evaporare şi dezordinea micşorată în mediu. Aici structura lichidului este reprezentată schematic printr-o grilă de pătrate. (b) Când este prezent solutul (pătratele negre) dezordinea fazei condensate este relativ mai mare decât a lichidului pur, şi există o tendinţă scăzută de realizare a dezordinii caracteristice fazei de vapori.

Trăsături comune ale proprietăţilor coligative

Se fac două ipoteze:

(1) Solutul nu este volatil, şi deci nu contribuie la presiunea de vapori.
(2) Solutul nu se dizolvă în solventul solid.

Ultima restricţie este destul de severă, deşi este valabilă pentru multe amestecuri; ea poate fi evitată pe seama unui calcul mai complicat, dar aceasta nu aduce nimic principial nou. Ambele ipoteze sunt eliminate în discuţia calitativă, generală a amestecurilor, de la capitolul 8.

Proprietăţile coligative au o origine comună: ele pornesc de la micşorarea potenţialului chimic al solventului lichid ca urmare a prezenţei solutului. Micşorarea este faţă de potenţialul chimic $\mu_A^*(l)$ al solventului pur la $\mu_A^* + RT \ln x_A$, când este prezent un solut ($\ln x_A$ este negativ, pentru că $x_A < 1$). Nu există nici o influenţă *directă* a solutului asupra potenţialului chimic al vaporilor de solvent şi al solventului solid, întrucât solutul nevolatil şi insolubil nu apare nici în faza de vapori, nici în faza de solid. După cum se poate vedea din Fig. 7.13, scăderea potenţialului chimic al solventului implică faptul că echilibrul lichid-vapori are loc la temperatură mai mare (punctul de fierbere creşte).

INTERPRETARE MOLECULARĂ 7.4

Originea moleculară a scăderii potenţialului chimic nu este energia de interacţiune dintre particulele de solut şi de solvent, întrucât scăderea are loc chiar în soluţii ideale (care au entalpia de amestecare zero). Dacă nu este un efect entalpic, atunci trebuie să fie un efect entropic.

În absenţa unui solut, solventul lichid pur are o entropie care reflectă dezordinea moleculelor sale. Presiunea sa de vapori reflectă tendinţa lichidului spre o entropie mai mare, care se poate realiza dacă lichidul se evaporă, pentru a forma un gaz mai dezordonat (Fig. 7.14a). Când este prezent un solut, există o contribuţie suplimentară la entropia lichidului, chiar într-o soluţie ideală. Întrucât entropia soluţiei este mai mare decât aceea a lichidului pur, există o tendinţă mai slabă de a forma gaz (Fig. 7.14b). Efectul solutului apare ca o presiune de vapori scăzută şi deci, un punct de fierbere mai mare.

Similar, dezordinea moleculară intensificată a soluţiei se opune tendinţei de congelare. În consecinţă, este necesară o temperatură mai scăzută înainte să se realizeze echilibrul dintre solid şi soluţie. Deci, punctul de congelare este coborât.

Strategia tratării cantitative a ridicării punctului de fierbere şi a coborârii punctului de congelare este de a căuta temperatura la care, la 1 atm, o fază (vaporii solventului pur sau solventul solid pur) are acelaşi potenţial chimic

ca solventul din soluţie. Aceasta este noua temperatură de echilibru pentru tranziţia de fază la 1 atm şi corespunde deci la noul punct de fierbere sau noul punct de solidificare al solventului.

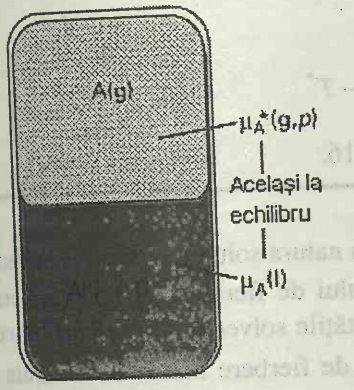


Fig. 7.15. Echilibrul eterogen implicat în calculul creşterii punctului de fierbere are loc între componentul A pur în stare de vapori şi A în amestec, A fiind solventul, iar B un solut nevolatil.

Creşterea punctului de fierbere

La analizarea procesului de fierbere, echilibrul eterogen de interes este între vaporii solventului şi solventul din soluţie (Fig. 7.15), presiunea fiind de 1 atm. Notăm solventul cu A şi solutul cu B.

Echilibrul se stabileşte la temperatura pentru care:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

(Presiunea de 1 atm este aceeaşi peste tot şi nu se mai scrie explicit). Se va arăta acum că această ecuaţie implică faptul că prezenţa unui solut la o fracţie molară x_B produce o creştere a punctului normal de fierbere de la T^* la $T^* + \Delta T$, unde

$$\Delta T = \left(\frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H}\right) x_B \qquad (16)^o$$

JUSTIFICARE

Ecuaţia pentru egalitatea potenţialelor chimice ale fazelor de vapori şi lichid ale solventului:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

se rearanjează în:

$$\ln(1-x_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G}{RT}$$

unde $\Delta_{vap}G$ este energia (molară) Gibbs de vaporizare a solventului pur, iar x_B este fracţia molară a solutului; s-a folosit: $x_A + x_B = 1$. Se scrie acum:

$$\Delta_{vap}G = \Delta_{vap}H - T\Delta_{vap}S$$

şi se neglijează dependenţa mică de temperatură a lui $\Delta_{vap}H$ şi $\Delta_{vap}S$. Atunci, pentru orice fracţie molară x_B:

$$\ln(1-x_B) = \frac{\Delta_{vap}H}{RT} - \frac{\Delta_{vap}S}{R}$$

Când $x_B = 0$, punctul de fierbere este acela al lichidului pur, T^* şi deci:

$$\ln 1 = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^*} - \frac{\Delta_{vap}S}{R}$$

Întrucât $\ln 1 = 0$, diferenţa celor două ecuaţii este:

$$\ln(1-x_B) = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$

Pentru o soluţie diluată, cantitatea de solut prezentă este atât de mică, încât $x_B << 1$. Se poate atunci scrie că $\ln(1-x_B) \approx -x_B$ şi deci se obţine:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$x_B = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)$$

Întrucât $T \approx T^*$, rezultă de asemenea că:

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}}, \text{ unde } \Delta T = T - T^*$$

iar ecuaţia precedentă se rearanjează în ec. 16.

Întrucât ec. 16 nu face nici o referire la natura solutului, ci doar la fracţia sa molară, se conchide că ridicarea punctului de fierbere este o proprietate coligativă. Valoarea ΔT depinde de proprietăţile solventului, şi variaţiile cele mai mari au loc pentru solvenţi cu puncte de fierbere mari[1]. Se va arăta în exemplul 7.6 că, pentru soluţii diluate, creşterea punctului de fierbere poate fi scrisă în forma:

$$\Delta T_e = K_e\, m_B \qquad (17)$$

unde K_e este **constanta ebulioscopică** a solventului, iar m_B este molalitatea soluţiei (numărul de moli de solut B per kg de solvent).

Exemplul 7.6. *Evaluarea creşterii punctului de fierbere*

Să se arate că, pentru o soluţie diluată, ridicarea punctului de fierbere este dată de ec. 17. Să se calculeze K_e, când solventul este benzenul.

Metoda. Se porneşte de la ec. 16: se observă că trebuie să exprimăm fracţia molară prin molalitate. Pentru aceasta, considerăm o soluţie care conţine o cantitate n_B din B şi 1 kg de solvent A. Întrucât soluţia este diluată, aproximarea se poate baza pe $n_B \ll n_A$.

Rezolvare. Întrucât fracţia molară a lui B este mică:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

Numărul de moli de solvent dintr-un kg de solvent cu masa molară M este:

$$n_A = \frac{1\text{kg}}{M}$$

Prin urmare:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A} = n_B \times \frac{M}{1\text{kg}} = m_B \times M$$

unde m_B este molalitatea lui B. Deci, din ec. 16:

$$\Delta T = \left(\frac{RT^{*2}M}{\Delta_{vap}H}\right) m_B$$

iar constanta ebulioscopică se poate identifica prin:

[1] Prin regula lui Trouton (§4.4.), $\Delta_{vap}H / T^*$ este constant; deci ec. 16 are forma $\Delta T \propto T^*$ şi este independentă de $\Delta_{vap}H$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$K_c = \frac{RT^{*2}M}{\Delta_{vap}H}$$

Pentru benzen, $T^* = 353{,}2$ K, $M = 78{,}11$ g mol^{-1} şi $\Delta_{vap}H = 30{,}8$ kJ mol^{-1} (tabelul 2.3.); substituirea acestor valori conduce la $K_c = 2{,}63$ K/(mol kg^{-1}).

Comentariu. Valoarea experimentală pentru benzen este 2,53 K/(mol kg^{-1}).

Exerciţiul E7.6. Să se evalueze constanta ebulioscopică pentru apă.

[0,51 K/(mol kg^{-1})]

În practică, constantele ebulioscopice sunt privite ca nişte constante empirice care pot fi determinate experimental, presupunând comportarea de soluţie ideală. Odată măsurate, ele pot fi folosite pentru determinarea masei molare a solutului. Tehnica se numeşte **ebulioscopie**, dar în prezent este rar folosită, parţial pentru că este dificil de evitat supraîncălzirea (ceea ce conduce la erori experimentale inerente în determinarea lui ΔT), dar şi pentru că există şi alte metode mai accesibile.

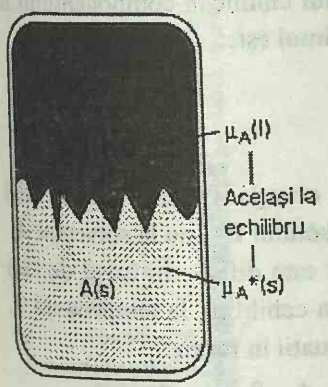


Fig. 7.16. Echilibrul eterogen implicat în calculul scăderii punctului de congelare este între componentul A solid pur şi componentul A în amestec. A este solventul, iar B un solut insolubil în solidul A.

Coborârea punctului de congelare

Acum echilibrul eterogen de interes este între solventul solid pur şi soluţia care conţine solut, cu fracţia molară x_B (Fig. 7.16). La punctul de congelare, potenţialele chimice ale componentului A în cele două faze sunt egale:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

Singura diferenţă între acest calcul şi cel de la ebulioscopie este apariţia potenţialului chimic al solidului în locul aceluia al vaporilor. Prin urmare, se poate scrie rezultatul direct din ec. 16:

$$\Delta T_c = \left(\frac{RT^{*2}}{\Delta_{top}H}\right) x_B \qquad (18)^o$$

unde ΔT_c este scăderea punctului de congelare, $T^* - T$, iar $\Delta_{top}H$ este entalpia de topire a solventului. Variaţiile mai mari se observă la solvenţii cu entalpii de topire mici şi puncte de topire mari. Pentru o soluţie diluată, fracţia molară este proporţională cu molalitatea şi putem scrie (printr-un raţionament analog cu cel din exemplul 7.6) că:

$$\Delta T_c = K_c m_B \qquad (19)$$

unde K_c este **constanta crioscopică** (tabel 7.2). Practic, şi această constantă este privită ca un parametru empiric. Odată cunoscută constanta crioscopică a unui solvent, scăderea punctului de congelare poate fi folosită pentru determinarea masei molare a unui solut, prin metoda cunoscută sub numele de **crioscopie**; cu toate acestea, tehnica este mai mult de interes istoric decât de unul practic.

BCU IASI / CENTRU VECHI LIBRARY

Tabelul 7.2. Constante crioscopice şi ebulioscopice

	K_c/(K/(mol kg^{-1}))	K_e/(K/(mol kg^{-1}))
Benzen	5,12	2,53
Camfor	40	
Fenol	7,27	3,04
Apă	1,86	0,51

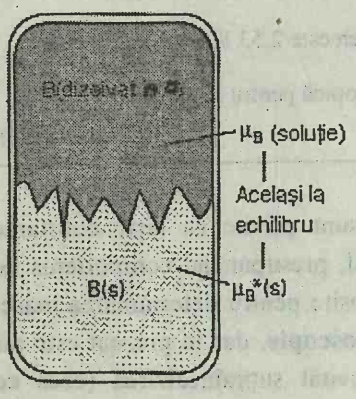


Fig. 7.17. Echilibrul eterogen implicat în calculul solubilităţii este între solidul B pur şi B din soluţie.

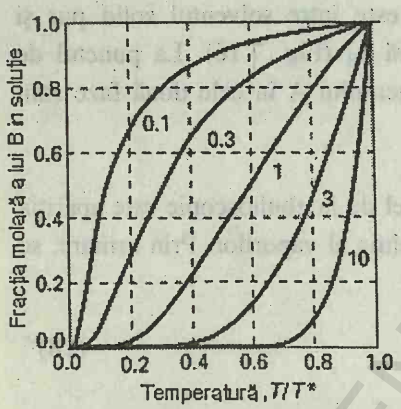


Fig. 7.18. Variaţia solubilităţii (fracţia molară a solutului B într-o soluţie saturată) cu temperatura (T^* este temperatura de solidificare a solutului). Curbele individuale sunt notate cu valoarea lui $\Delta_{top}H/RT$.

Solubilitatea

Deşi nu este o proprietate strict coligativă, solubilitatea unui solut poate fi evaluată prin metode asemănătoare. Dacă un solut solid este lăsat în contact cu un solvent, el se dizolvă până ce soluţia devine saturată. Saturarea este o stare de echilibru, în care solutul nedizolvat, în exces, este în echilibru cu solutul dizolvat în soluţie. Prin urmare, într-o soluţie saturată, potenţialul chimic al solutului solid pur, $\mu_B^*(s)$ şi potenţialul chimic al componentului B în soluţie, μ_B sunt egale (Fig. 7.17). Întrucât ultimul este:

$$\mu_B = \mu_B^*(l) + RT\ln x_B$$

se poate scrie:

$$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT\ln x_B$$

Această expresie este asemănătoare cu ecuaţia iniţială din ultimul paragraf, cu deosebirea că mărimile se referă la solutul B şi nu la solventul A.

Punctul de plecare este acelaşi, dar scopul este diferit. În cazul de faţă vrem să găsim fracţia molară a lui B în soluţie la echilibru, la temperatura T. Prin urmare, începem prin rearanjarea ultimei ecuaţii în forma:

$$\ln x_B = \frac{\mu_B^*(s) - \mu_B^*(l)}{RT} = -\frac{\Delta_{top}G}{RT} = -\frac{\Delta_{top}H}{RT} + \frac{\Delta_{top}S}{R}$$

La punctul de topire al solutului T^* se ştie că $\Delta_{top}G = 0$ şi de asemenea $\Delta_{top}G/RT^* = 0$; în consecinţă, termenul $\Delta_{top}G/RT^*$ poate fi adăugat în partea dreaptă. Dacă entalpia şi entropia de topire sunt constante pe domeniul de temperatură analizat, atunci termenii entropici se anulează reciproc şi în final se obţine:

$$\ln x_B = -\frac{\Delta_{top}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \qquad (20)^o$$

Această expresie (reprezentată în Fig. 7.18) arată că solubilitatea scade exponenţial cu scăderea temperaturii faţă de punctul său de topire şi că substanţele dizolvate cu puncte de topire ridicate şi entalpii de topire mari au solubilităţi scăzute la temperaturi normale. Cu toate acestea, o analiză detaliată a ec. 20 nu poate fi privită cu încredere, întrucât se bazează pe aproximaţii prea mari privind idealitatea soluţiilor. Un aspect al caracterului său aproximativ este că nu se pot prevedea solubilităţi diferite ale solutului în diferiţi solvenţi, întrucât în expresie nu apare nici o proprietate a solventului.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

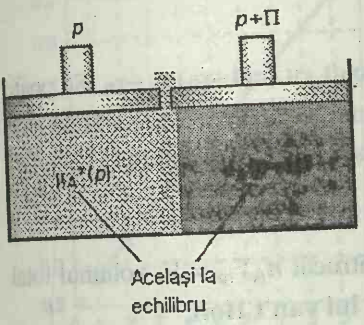


Fig. 7.19. Echilibrul implicat în calcularea presiunii osmotice Π este între solventul A pur, la o presiune p, pe o parte a membranei semipermeabile, şi componentul A din amestecul din cealaltă parte a membranei, unde presiunea este $p + \Pi$.

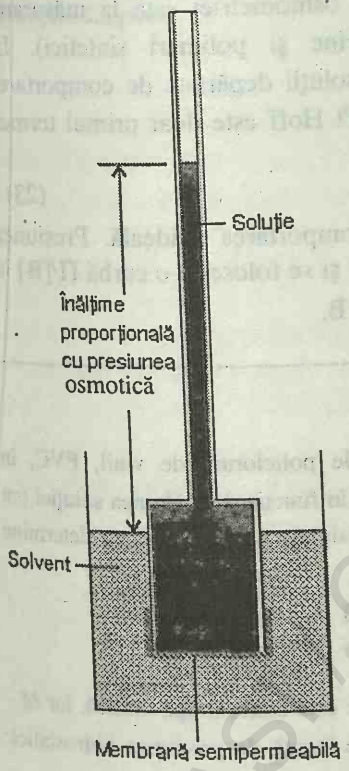


Fig. 7.20. Într-o variantă simplă a experimentului cu presiunea osmotică, A este în echilibru de fiecare parte a membranei, când suficient component A a trecut în soluţie pentru a produce o diferenţă de presiune hidrostatică.

O relaţie similară se obţine pentru variaţia solubilităţii cu temperatura* :

$$\ln\frac{x_{T_2}}{x_{T_1}} = -\frac{\Delta_{diz}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

unde $\Delta_{diz}H$ reprezintă entalpia molară de dizolvare a solutului în solventul respectiv, mărime ce poate fi evaluată pe baza acestei ecuaţii.

Osmoza

Fenomenul de **osmoză** reprezintă trecerea solventului pur într-o soluţie, separată de acesta printr-o **membrană semipermeabilă**, adică o membrană permeabilă numai pentru moleculele de solvent, nu şi pentru cele de solut (Fig. 7.19). **Presiunea osmotică** Π este presiunea care trebuie aplicată soluţiei pentru a opri fluxul de solvent. Unul dintre cele mai importante exemple de osmoză este transportul fluidelor prin membrane celulare. De asemenea, pe ea se bazează **osmometria**, o metodă pentru determinarea masei molare din măsurători de presiune osmotică. Ea se aplică frecvent pentru determinarea masei molare a macromoleculelor.

Într-un dispozitiv simplu indicat în Fig. 7.20, presiunea care se opune provine din coloana de soluţie pe care o produce osmoza. Echilibrul este atins când presiunea hidrostatică a coloanei de soluţie egalează presiunea osmotică. Complicaţia inerentă a acestui dispozitiv este că pătrunderea solventului în soluţie determină diluarea acesteia şi deci este mai dificil de tratat decât dispozitivul din Fig. 7.19, în care nu există nici un transfer şi concentraţiile rămân neschimbate.

Tratarea termodinamică a fenomenului de osmoză se bazează pe observaţia că, la echilibru, potenţialul chimic al solventului trebuie să fie acelaşi de fiecare parte a membranei, cum se arată în Fig. 7.19. Pe partea cu solventul pur, potenţialul chimic al solventului, care este la o presiune p este $\mu_A^*(p)$. Pe partea soluţiei, potenţialul chimic este micşorat de prezenţa solutului, cu fracţia molară x_A, dar este crescut pe seama presiunii mai mari $p + \Pi$ la care este supusă soluţia. La echilibru, cele două potenţiale chimice sunt egale:

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi)$$

Prezenţa solutului este luată în considerare în mod normal:

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$

În §5.2. s-a arătat cum se ţine seama de efectul presiunii:

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m \, dp$$

unde V_m este volumul molar al solventului pur. Combinând ultimele trei relaţii se obţine:

* Nota trad.

$$-RT\ln x_A = \int_{p}^{p+\Pi} V_m \mathrm{d}p$$

Pentru soluţii diluate, $\ln x_A$ poate fi înlocuit cu $\ln(1-x_B) \approx -x_B$. Se poate presupune de asemenea că domeniul de presiune la integrare este atât de mic, încât volumul molar al solventului este constant. În aceste condiţii, V_m poate fi scos de sub integrală, conducând la:

$$RT\,x_B = \Pi V_m$$

În soluţii diluate, $x_B \approx m_B/n_A$. În plus, întrucât $n_A V_m = V$, volumul total al solventului, ecuaţia se simplifică la **ecuaţia lui van't Hoff**:

$$\Pi V = n_B RT \qquad (21)^o$$

Întrucât $n_B/V = [B]$, concentraţia molară a solutului, o formă mai simplă a acestei ecuaţii este:

$$\Pi = [B]RT \qquad (22)^o$$

Ecuaţia van't Hoff se aplică la soluţii foarte diluate, în care putem conta pe o comportare ideală.

Una din cele mai uzuale aplicaţii ale osmometriei este la măsurarea masei molare a macromoleculelor (proteine şi polimeri sintetici). La dizolvarea acestor molecule mari se obţin soluţii depărtate de comportarea ideală şi atunci se presupune că ecuaţia van't Hoff este doar primul termen dintr-o dezvoltare virială:

$$\Pi = [B]RT\{1 + B[B] + \ldots\} \qquad (23)$$

Termenii suplimentari ţin seama de comportarea neideală. Presiunea osmotică se măsoară la o serie de concentraţii şi se foloseşte o curbă $\Pi/[B]$ în funcţie de [B] pentru a găsi masa molară a lui B.

Exemplul 7.7. *Folosirea osmometriei*

Se dau presiunile osmotice ale soluţiilor de policlorură de vinil, PVC, în ciclohexanonă la 298 K. Presiunile sunt exprimate în funcţie de înălţimea soluţiei (cu densitatea $\rho = 0{,}980$ g cm^{-3}), în echilibru cu presiunea osmotică. Să se determine masa molară a polimerului.

c / g L^{-1}	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
h / cm	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

Metoda. Se foloseşte ec. 23 cu $[B] = c / M$, unde c este concentraţia masică, iar M - masa molară a polimerului; presiuna osmotică este legată de presiunea hidrostatică prin $\Pi = \rho gh$ (exemplul 1.2), cu $g = 9{,}81$ m s^{-2}. Întrucât

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho gM}\left(1 + \frac{B}{M}c + \ldots\right) = \frac{RT}{\rho gM} + \left(\frac{RTB}{\rho gM^2}\right)c + \ldots$$

trebuie reprezentat h/c în funcţie de c, iar din dreapta obţinută se determină ordonata la origine: $RT/\rho gM$, pentru $c = 0$.

Rezolvare. Se obţin următoarele date:

c / g L^{-1}	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
(h/c) / (cm g L^{-1})	0,28	0,36	0.503	0.729	0.889

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

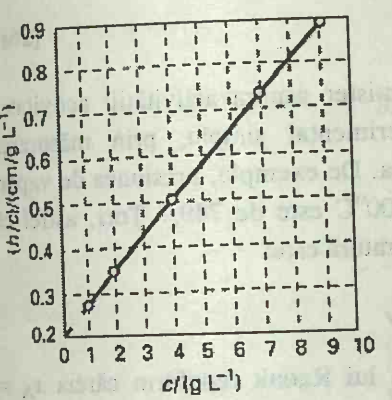


Fig. 7.21. Curba obţinută la determinarea osmometrică a masei molare (exemplul 7.7). Masa molară se determină din ordonata la origine, pentru c = 0; în capitolul 23 se va arăta că informaţii suplimentare se pot obţine din pantă.

Se reprezintă punctele în Fig. 7.21. Ordonata la origine este 0,21. Prin urmare:

$$M = \frac{RT}{\rho g} \times \frac{1}{0{,}21\,\mathrm{cm\,(g\,L^{-1})^{-1}}} =$$

$$= \frac{(8{,}3145\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}) \times (298\,\mathrm{K})}{(980\,\mathrm{kg\,m^{-3}}) \times (9{,}81\,\mathrm{m\,s^{-2}})} \times \frac{1}{2{,}1 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^4\,kg^{-1}}} =$$

$$= 1{,}2 \times 10^{2}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}$$

Comentariu. Masele molare ale macromoleculelor sunt adesea exprimate în daltoni (Da), cu 1 Da = 1 g mol^{-1}; macromolecula din acest exemplu are masa molară de cca. 120 kDa. Osmometria este o tehnică deosebit de importantă pentru măsurarea maselor molare ale macromoleculelor, datorită, în parte, faptului că alte metode coligative dau efecte relativ mici. Vom relua discuţia în capitolul 23.

Exerciţiul E7.7. Să se evalueze coborârea punctului de congelare al celei mai concentrate din aceste soluţii, luând K_c de cca. 10 K/(mol kg^{-1}) [0,8 mK]

ACTIVITĂŢI

Se va arăta cum se corectează expresiile deduse anterior pentru a ţine seama de abaterile de la comportarea ideală. Aşa cum s-a introdus fugacitatea în capitolul 5 pentru a ţine seama de efectele imperfecţiunii gazelor reale, într-o manieră care schimbă cât mai puţin forma ecuaţiilor, tot aşa expresiile întâlnite în tratarea soluţiilor ideale pot fi păstrate aproape intacte prin introducerea conceptului de activitate.

7.6. Activitatea solventului

Forma generală a potenţialului chimic al unui solvent ideal sau real este dată prin modificarea directă a ec. 10:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln\left(\frac{p_A}{p_A^*}\right) \qquad (24)$$

unde p_A^* este presiunea de vapori a solventului A pur, iar p_A este presiunea de vapori a componentului A dintr-o soluţie. În cazul unei soluţii ideale, solventul respectă legea lui Raoult pe tot domeniul de concentraţii şi deci:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

Starea standard a solventului sau a solutului este starea de lichid pur (la 1 bar) şi se obţine când $x_A = 1$. Dacă soluţia nu respectă legea lui Raoult, forma ultimei ecuaţii poate fi păstrată scriind:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln a_A \qquad (25)$$

Mărimea a_A este **activitatea** componentului A, o fracţie molară "efectivă", aşa cum fugacitatea este o presiune efectivă.

Întrucât ec. 24 este adevărată atât pentru soluţiile ideale cât şi reale (singura aproximaţie fiind folosirea presiunilor în locul fugacităţilor), se poate conchide, prin comparaţie cu ec. 25 că:

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ / LIBRARY

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \qquad (26a)$$

Se constată că nu există nici un mister asupra activităţii: activitatea solventului poate fi determinată experimental simplu, prin măsurarea presiunii sale de vapori şi folosind ec. 26a. De exemplu, presiunea de vapori a unei soluţii 0,500 M KNO_3 (aq) la 100°C este de 749,7 Torr, astfel că activitatea apei în soluţie la această temperatură este:

$$a(H_2O) = \frac{749{,}7\,\text{Torr}}{760{,}0\,\text{Torr}} = 0{,}9864$$

Întrucât toţi solvenţii respectă legea lui Raoult (conform căreia $x_A = p_A/p_A^*$) cu atât mai bine cu cât concentraţia solutului se apropie de zero, activitatea solventului se apropie de fracţia sa molară pe măsură ce $x_A \to 1$:

$a_A \to x_A$ când $x_A \to 1$

Ca şi în cazul gazelor reale, un mod convenţional de exprimare a acestei convergenţe este introducerea **coeficientului de activitate** γ prin definirea:

$$a_A = \gamma_A x_A \qquad \gamma_A \to 1 \quad \text{când } x_A \to 1 \qquad (26b)$$

Potenţialul chimic al solventului este atunci:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \qquad (27)$$

o ecuaţie care seamănă mult cu aceea pentru potenţialul chimic al unui gaz real (vezi ecuaţia nenumerotată care urmează ecuaţiei 5.24.). Starea standard a solventului este starea de solvent lichid pur la 1 bar, stabilită când $x_A = 1$.

7.7. Activitatea solutului

Problema care apare la definirea coeficienţilor de activitate a stărilor standard pentru substanţele dizolvate este aceea că ei se apropie de comportarea soluţiilor ideale diluate (legea lui Henry) când $x_B \to 0$, şi nu când $x_B \to 1$ (corespunzător solutului pur). Se va arăta acum modul de stabilire a definiţiilor pentru un solut care respectă exact legea lui Henry şi apoi se vor arăta cum se pot acestea adapta pentru a indica abaterile de la idealitate.

Soluţii ideale diluate

Un solut B care satisface legea lui Henry are o presiune de vapori de $p_B = K_B x_B$, unde K_B este o constantă empirică. În acest caz, potenţialul chimic al solutului B este:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln\left(\frac{p_B}{p_B^*}\right) = \mu_B^* + RT \ln\left(\frac{K_B}{p_B^*}\right) + RT \ln x_B$$

Atât K_B cât şi p_B^* sunt constante caracteristice solutului, astfel că termenul al doilea poate fi combinat cu primul pentru a da un nou potenţial chimic standard, notat cu μ^+:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\mu_B^+ = \mu_B^* + RT \ln\left(\frac{K_B}{p_B^*}\right)$$

Rezultă atunci că:

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln x_B \qquad (28)^o$$

Soluţii reale

Putem acum analiza abaterile de la comportarea faţă de legea lui Henry, valabilă în cazul soluţiilor ideale diluate. Pentru activitatea *solventului* se introduce a_A în locul lui x_A în expresia legii lui Raoult şi se obţine ec. 25 pentru potenţialul chimic. Pentru *solut*, se introduce a_B în locul lui x_B, în ec. 28 şi se obţine:

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln a_B \qquad (29)$$

Starea standard rămâne neschimbată în această etapă şi toate abaterile de la idealitate sunt cuprinse în activitatea a_B. Valoarea activităţii la orice concentraţie poate fi obţinută în acelaşi fel ca pentru solvent, dar în locul ec. 26a se foloseşte:

$$a_B = \frac{p_B}{K_B} \qquad (30)$$

Ca şi în cazul solventului, este avantajos să se introducă un coeficient de activitate prin:

$$a_B = \gamma_B x_B \qquad (31)$$

Acum toate abaterile de la idealitate sunt cuprinse în coeficientul γ_B. Întrucât solutul respectă legea lui Henry când concentraţia sa tinde spre zero, rezultă că:

$a_B \to x_B$ şi $\gamma_B \to 1$ când $x_B \to 0$

Abaterile solutului de la idealitate dispar la concentraţie zero, dar pentru solvent abaterile dispar când se apropie de starea de solvent pur.

Exemplul 7.8. *Măsurarea activităţii*

Să se folosească datele din exemplul 7.4 pentru a calcula activitatea şi coeficientul de activitate al cloroformului în acetonă la 25°C, tratându-l atât ca solvent cât şi ca solut.

Metoda. Pentru activitatea cloroformului ca solvent (activitatea definită faţă de legea lui Raoult) se calculează $a = p/p^*$ şi $\gamma = a/x$; pentru activitatea sa ca solut (definită faţă de legea lui Henry) se calculează $a = p/K$ şi $\gamma = a/x$.

Rezolvare. Întrucât $p^* = 293$ Torr şi $K = 165$ Torr, se poate construi următorul tabel:

x	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	
a	0	0,12	0,28	0,49	0,75	1,00	Raoult
γ	–	0,60	0,70	0,82	0,94	1,00	
a	0	0,21	0,50	0,86	1,33	1,78	Henry
γ	1	1,05	1,25	1,43	1,66	1,78	

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comentariu. Se observă că $\gamma \to 1$ când $x \to 1$ în cazul legii lui Raoult, şi că $\gamma \to 1$ când $x \to 0$ în cazul legii lui Henry.

Exerciţiul E7.8. Să se calculeze activităţile şi coeficienţii de activitate pentru acetonă conform celor două convenţii.

Activităţile exprimate prin molalităţi

Compoziţiile amestecurilor sunt adesea exprimate prin molalităţile m în locul fracţiilor molare. S-a dovedit convenabilă introducerea şi a altei definiţii asupra activităţii, care să rezulte firesc din cele stabilite până acum. Mai întâi notăm că în soluţii diluate cantitatea de solut este mult mai mică decât cantitatea de solvent ($n_B << n_A$) şi deci, cu o bună aproximaţie $x_B \approx n_B/n_A$. Întrucât n_B este proporţional cu molalitatea m_B, se poate scrie:

$$x_B = \kappa \times \frac{m_B}{m^\theta} \qquad \text{unde } m^\theta = 1\,\text{mol}\,\text{kg}^{-1}$$

În această expresie, κ este o constantă iar m^θ a fost introdus pentru ca partea dreaptă a ecuaţiei să fie adimensională (se simplifică cu unităţile lui m_B). Pentru o soluţie ideală diluată, se poate scrie:

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT\ln\kappa + RT\ln\left(\frac{m_B}{m^\theta}\right)$$

Definim acum un nou potenţial chimic standard μ^θ, prin combinarea lui $RT\ln\kappa$ cu μ^+:

$$\mu_B{}^\theta = \mu_B{}^+ + RT\ln\kappa$$

Această definiţie ne permite să scriem

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT\ln\left(\frac{m_B}{m^\theta}\right) \qquad (32)^\circ$$

Tabelul 7.3. Stări standard

Component	Baza	Starea standard	Potenţial chimic	Limite
Solvent†	Raoult	Solvent pur	$\mu = \mu^* + RT\ln a$	$\gamma \to 1$ când $x_B \to 1$
			$a = p/p^*$ şi $a = \gamma x$	(solvent pur)
Solut	Henry	(1) O stare ipotetică	$\mu = \mu^+ + RT\ln a$	
		de solut pur	$a = p/K$ şi $a = \gamma x$	$\gamma \to 1$ când $x \to 0$
		(2) O stare ipotetică a	$\mu = \mu^\theta + RT\ln a$	
		solutului de molalitate	$a = \gamma m/m^\theta$	$\gamma \to 1$ când $m \to 0$
		m^θ		

† Activitatea unui solid sau lichid pur este 1.

Conform acestei definiţii, potenţialul chimic al solutului are valoarea sa standard $\mu_B{}^\theta$, când molalitatea componentului B este egală cu m^θ (adică este 1 mol kg^{-1}).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acum, ca şi mai înainte, vom include abaterile de la idealitate prin introducerea unei activităţi adimensionale a_B, prin intermediul unui coeficient de activitate adimensional γ_B:

$$a_B = \gamma_B \times \frac{m_B}{m^\theta} \qquad \text{unde}\, \gamma_B \to 1 \text{ când}\, m_B \to 0 \tag{33}$$

Starea standard rămâne neschimbată în acest ultim stadiu şi, ca şi înainte, toate abaterile de la idealitate sunt incluse în coeficientul de activitate γ_B. Se ajunge atunci la următoarea expresie restrânsă pentru potenţialul chimic al unui solut real, de orice molalitate:

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln a \tag{34}$$

Este important să facem distincţie între diferitele definiţii ale activităţilor şi stărilor standard, prezentate sintetic în tabelul 7.3. Ele se vor aplica în capitolele următoare şi se va vedea că folosirea lor este mult mai simplă decât definirea lor.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Definirea şi măsurarea **propietăţilor parţial molare** (§7.1).
2. Volumul total al unui amestec este suma **volumelor parţial molare** (ec. 3) iar energia totală Gibbs este suma **potenţialelor chimice** (ec. 5).
3. **Ecuaţia Gibbs-Duhem** corelează variaţiile de potenţial chimic ale tuturor substanţelor dintr-un amestec (ec. 6).
4. **Energia Gibbs de amestecare** (ec. 7) a două gaze perfecte, **entropia lor de amestecare** (ec. 8) şi **entalpia lor de amestecare** (ec. 9).
5. **Potenţialul chimic al unui lichid** în funcţie de presiunea parţială a vaporilor săi (ec. 10) şi, prin **legea lui Raoult** (ec. 11), în funcţie de fracţia sa molară (ec. 12).
6. Definiţia unei **soluţii ideale** (§7.3) şi a unei **soluţii ideale diluate** prin legea lui Henry (ec. 13).
7. **Funcţii termodinamice de amestecare** ale unei soluţii ideale; definirea şi semnificaţia **funcţiilor de exces** ale soluţiilor reale (§7.4).
8. Descrierea **proprietăţilor coligative** pe baza potenţialului chimic al solventului (§7.5) şi calcularea **ridicării punctului de fierbere** (ec. 17), **scăderii punctului de congelare** (ec. 19), şi **presiunii osmotice** pe baza ecuaţiei lui van't Hoff (ec. 21).
9. Evaluarea **solubilităţii** unei substanţe care formează o soluţie ideală pe baza entalpiei de topire (ec. 20).
10. Definirea **activităţii solventului** şi a **coeficientului de activitate** în raport cu legea lui Raoult (ec. 26a) şi definirea **activităţii solutului** faţă de legea lui Henry (ec. 30).
11. Determinarea activităţii din măsurători de presiuni de vapori (exemplul 7.8).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8 DIAGRAME DE FAZĂ

Faze, componenţi şi grade de libertate
8.1. Definiţii
8.2. Legea fazelor

Sisteme cu doi componenţi
8.3. Diagramele presiunii de vapori
8.4. Diagrame temperatură-compoziţie
8.5. Diagrame de fază lichid-lichid
8.6. Diagrame de fază lichid-solid
8.7. Purificarea avansată şi impurificarea controlată

Sisteme cu trei componenţi
8.8. Diagrame de fază triunghiulare
8.9. Lichide parţial miscibile
8.10. Rolul sărurilor adăugate

Verificarea cunoştinţelor

Diagramele de fază pentru substanţele pure au fost introduse în capitolul 6. Acum vom dezvolta folosirea lor sistematică şi se va arăta că ele reprezintă sinteze ample de date empirice acumulate pentru o serie largă de sisteme. Pentru aceasta se va introduce celebra "lege a fazelor" a lui Gibbs, care stabileşte numărul de parametri ce pot varia, astfel încât să se menţină echilibrul dintre faze. Legea fazelor limitează numărul de faze pe o diagramă de echilibru, arătând, de exemplu, că o substanţă pură nu se poate găsi într-o stare în care să coexiste patru faze în echilibru. Cu legea fazelor odată stabilită se va arăta cum poate fi folosită aceasta pentru interpretarea diagramelor de fază pe care le-am întâlnit în ultimele două capitole.

Se introduc apoi sisteme din ce în ce mai complexe; mai întâi ne vom ocupa de sisteme cu doi componenţi şi apoi se introduc unele caracteristici pentru sistemele cu trei componenţi. În fiecare caz se va arăta cum reflectă diagrama de faze observaţiile empirice privind condiţiile în care sunt stabile diferite faze ale sistemului.

În acest capitol se va prezenta o metodă sistematică de tratare a transformărilor fizice pe care le suferă amestecurile, când sunt încălzite sau răcite sau când variază compoziţia lor. În particular, se va arăta cum se construiesc şi se interpretează diagramele de fază. Aceste diagrame ne permit să apreciem dacă două sau trei substanţe sunt reciproc miscibile, dacă poate exista un echilibru pe un anumit domeniu de condiţii sau dacă sistemul trebuie să fie adus la o anumită presiune, temperatură şi compoziţie înainte de stabilirea echilibrului. Diagramele de fază sunt de o deosebită importanţă industrială şi economică, îndeosebi pentru semiconductori, materiale ceramice, oţeluri şi aliaje. Ele stau la baza procedeelor de separare din industria petrolieră, precum şi a reţetelor de la prepararea alimentelor şi cosmeticelor.

Toate diagramele de fază pot fi interpretate pe baza legii fazelor, dedusă de Gibbs. Vom deduce mai întâi această lege şi o vom aplica apoi la o mare varietate de sisteme.

FAZE, COMPONENŢI ŞI GRADE DE LIBERTATE

Deducerea şi aplicarea legii fazelor necesită o folosire riguroasă a conceptelor, de aceea vom începe prin prezentarea unor definiţii.

8.1. Definiţii

Termenul de **fază**, introdus în capitolul 6, semnifică o stare a materiei uniformă peste tot, nu numai în compoziţia chimică, dar şi în starea fizică. (Acestea sunt cuvintele lui Gibbs). Astfel, vorbim de fazele solidă, lichidă şi gazoasă ale unei substanţe şi de diferitele sale faze solide (ca fosforul alb şi fosforul roşu). **Numărul de faze** dintr-un sistem se notează cu P. Exemple de sisteme formate dintr-o singură fază, $P = 1$: un gaz sau un amestec gazos, un cristal, două lichide total miscibile, gheaţa, ca o bucată întregă sau fărâmiţată în fragmente mai mici. Gheaţa cu apă este un sistem bifazic ($P = 2$), chiar dacă este dificil de a preciza suprafaţa de separare dintre faze. Un sistem în care carbonatul de calciu suferă descompunere termică este alcătuit din două faze solide (una formată din carbonat de calciu, iar cealaltă din oxid de calciu) şi o fază gazoasă (dioxidul de carbon).

Un aliaj obţinut din două metale este un sistem bifazic ($P = 2$), dacă metalele sunt nemiscibile şi este monofazic ($P = 1$), dacă ele sunt miscibile. Acest exemplu arată că nu este întotdeauna uşor să se decidă dacă un sistem este format din una sau două faze. O soluţie a solidului A în solid B, adică un amestec omogen al celor două substanţe, este uniformă la scară moleculară. Într-o soluţie, atomii de A sunt înconjuraţi de atomi de A şi B, şi orice fragment oricât de mic, tăiat din probă este reprezentativ pentru compoziţia întregului.

O dispersie este uniformă la scară macroscopică, dar nu şi la scară microscopică, întrucât ea constă din granule sau picături dintr-o substanţă în matricea celeilalte substanţe. O probă mică poate proveni în întregime din granule minuscule de A pur şi nu va fi reprezentativă pentru întreg (Fig. 8.1). Astfel de dispersii sunt importante, întrucât în multe materiale (incluzând oţelurile) se folosesc cicluri de tratament termic pentru a realiza precipitarea unei dispersii fine de particule ale unei faze (ca faza de carbură) într-o matrice formată dintr-o fază de soluţie solidă saturată. Posibilitatea de a controla această microstructură rezultată din echilibre de fază asigură conferirea unor proprietăţi mecanice ale materialelor destinate unor aplicaţii speciale.

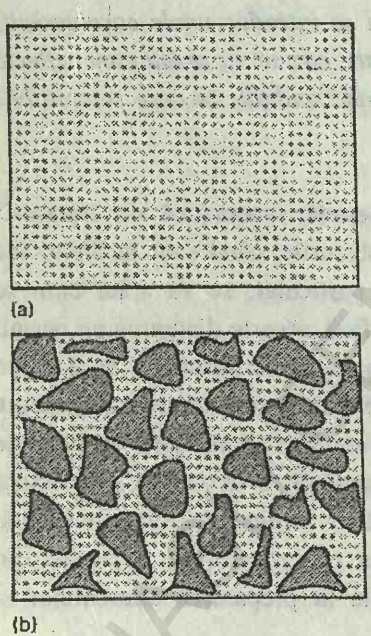


Fig. 8.1. Diferenţa dintre (a) o soluţie într-o singură fază, în care compoziţia este uniformă la o scară microscopică şi (b) o dispersie, în care regiuni ale unui component sunt incluse în matricea celui de-al doilea component.

Printr-un **constituent** al unui sistem se va înţelege o specie chimică (un ion sau o moleculă) prezentă în acesta. Astfel, un amestec de etanol şi apă are doi constituenţi. Termenul de constituent trebuie delimitat de "component", care are un sens mai tehnic. Un **component** este un constituent chimic independent al sistemului. **Numărul de componenţi** C dintr-un sistem este numărul minim de specii independente necesare pentru a defini compoziţia

tuturor fazelor existente în sistem.

Dacă nu au loc reacţii chimice, numărul de componenţi este egal cu numărul de constituenţi. Astfel, apa pură este un sistem monocomponent (întrucât este necesară numai specia H_2O pentru a specifica compoziţia sa). Similar, un amestec de etanol şi apă este un sistem bicomponent (avem nevoie de speciile H_2O şi C_2H_5OH pentru a-i preciza compoziţia). Când în sistem poate avea loc o reacţie chimică, trebuie precizat numărul minim de specii care, după ce unele specii s-au format din altele, pot fi folosite pentru specificarea compoziţiei tuturor fazelor. Considerăm, de exemplu, un sistem în care are loc echilibrul:

$$\underset{\text{faza 1}}{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{faza 2}}{CaO\,(s)} + \underset{\text{faza 3}}{CO_2(g)}$$

Compoziţia gazului este specificată prin specia CO_2; pentru compoziţia fazei 2 se foloseşte specia CaO. Totuşi, nu mai este nevoie de altă specie pentru specificarea fazei 1, întrucât natura sa ("$CaCO_3$") poate fi exprimată prin intermediul celorlalţi doi constituenţi, conform reacţiei:

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

Prin urmare, sistemul are doi componenţi ($C = 2$).

Exemplul 8.1. *Evaluarea numărului de componenţi*

Câţi componenţi sunt prezenţi într-un sistem în care are loc descompunerea termică a clorurii de amoniu ?

Metoda. Mai întâi se scrie ecuaţia chimică pentru reacţie şi se precizează constituenţii sistemului (adică toate speciile prezente) şi fazele. Apoi se stabileşte dacă, în condiţiile prevăzute de sistem, unii constituenţi pot fi preparaţi din alţi constituenţi. După scăderea acestor constituenţi, rămâne numărul de constituenţi *independenţi*. În final se identifică numărul minim din aceşti constituenţi independenţi, necesari pentru specificarea compoziţiei tuturor fazelor.

Rezolvare. Reacţia chimică este:

$$\underset{\text{faza 1}}{NH_4Cl} \rightleftharpoons \underbrace{NH_3(g) + HCl(g)}_{\text{faza 2}}$$

Există trei constituenţi. Dar, NH_3 şi HCl pot fi separaţi în proporţie stoichiometrică conform reacţiei directe. Prin urmare, compoziţiile ambelor faze, 1 şi 2 pot fi exprimate prin compoziţia unei singure specii, NH_4Cl. Deci există un singur component în sistem ($C = 1$).

Comentariu. Dacă HCl (sau NH_3) se adaugă suplimentar sistemului, atunci descompunerea NH_4Cl nu dă corect compoziţia fazei gazoase şi atunci HCl (sau NH_3) va reprezenta un al treilea component. Un sistem constând din hidrogen, oxigen şi apă la temperatura camerei are *trei* componenţi, chiar dacă este posibilă formarea H_2O din H_2 şi O_2: în condiţiile *predominante* în sistem, hidrogenul şi oxigenul nu reacţionează pentru a forma apa, deci ei sunt constituenţi independenţi.

Exerciţiul E8.1. Să se stabilească numărul de componenţi din următoarele sisteme (a)

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA

apa în condiţii în care este posibilă ionizarea sa, (b) soluţie apoasă de acid acetic, (c) carbonat de magneziu în echilibru cu CO_2. [(a) 1, (b) 2, (c) 2]

Varianţa F a unui sistem este numărul de variabile intensive care pot fi variate independent, fără a perturba numărul de faze în echilibru. Într-un sistem monocomponent ($C = 1$), monofazic, ($P = 1$), presiunea şi temperatura pot fi variate independent fără a schimba numărul de faze, deci $F = 2$. Spunem că un astfel de sistem este **bivariant** sau că are două **grade de libertate**. Pe de altă parte, dacă două faze sunt în echilibru (de exemplu, un lichid cu vaporii săi) pentru a păstra numărul de faze la variaţia temperaturii, presiunea trebuie modificată pentru a corespunde noii presiuni de vapori. Varianţa sistemului a scăzut la 1, întrucât numai temperatura (sau presiunea) pot fi variate independent.

8.2. Legea fazelor

Într-unul din cele mai elegante calcule din întreaga termodinamică chimică, J.W.Gibbs[1] a dedus legea fazelor, care este o relaţie generală între varianţa F, numărul de componenţi C şi numărul de faze la echilibru P, pentru un sistem de orice compoziţie:

$$F = C - P + 2 \qquad (1)$$

JUSTIFICARE

Se începe prin calcularea numărului de variabile intensive (adică proprietăţi care nu depind de dimensiunile sistemului). Presiunea p şi tempeartura T sunt două variabile. Compoziţia unei faze se specifică prin fracţiile molare a $C - 1$ componenţi. (Se specifică numai $C - 1$ şi nu toate C fracţii molare, întrucât există o relaţie între ele: $x_1 + x_2 + \ldots + x_c = 1$ şi se cunosc toate fracţiile molare dacă se specifică toate, în afară de una). Deoarece există P faze, numărul total de variabile de compoziţie este $P(C - 1)$. În acest stadiu, numărul total de variabile este $P(C - 1) + 2$.

La echilibru, potenţialul chimic al fiecărui component J trebuie să fie acelaşi în toate fazele (capitolul 6):

$\mu_{J,\alpha} = \mu_{J,\beta} = \ldots$ pentru P faze

Există deci $P - 1$ ecuaţii care trebuie satisfăcute pentru fiecare component J. Cum există C componenţi, numărul total de ecuaţii este $C \times (P - 1)$. Fiecare ecuaţie reduce numărul total de variabile intensive din

[1] Josiah Willard Gibbs a petrecut cea mai mare parte din viaţa sa activă în Yale şi poate fi considerat ca fondatorul termodinamicii chimice. El a reflectat mulţi ani înainte să-şi publice concluziile şi apoi le-a exprimat riguros în lucrări publicate într-o revistă puţin cunoscută (*The Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*). A fost nevoie de o serie de interpreţi înainte ca valoarea operei sale să fie recunoscută şi înainte de a putea fi aplicată în procesele industriale. În prezent este considerat ca primul mare savant teoretician american.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR

totalul de $P\times(C-1)+2$. Rezultă că varianţa sistemului este:

$$F = P\,(C-1)+2-C\,(P-1) = C-P+2$$

care este chiar ecuaţia 1.

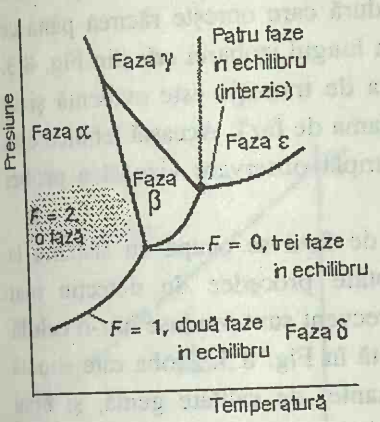


Fig. 8.2. Regiuni tipice ale unei diagrame de fază monocomponente. Curbele reprezintă condiţiile în care cele două faze alăturate sunt în echilibru. Un punct de intersecţie reprezintă un set unic de condiţii în care trei faze coexistă în echilibru. Nu pot coexista patru faze în echilibru.

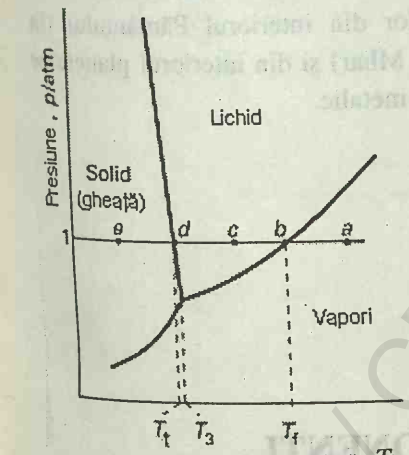


Fig. 8.3. Diagrama de faze pentru apă, o variantă simplificată a Fig. 6.5. Notaţia T_3 marchează temperatura punctului triplu, T_f - punctul normal de fierbere şi T_t, punctul normal de topire.

Se va ilustra în continuare modul în care legea fazelor reflectă informaţiile deja cunoscute asupra sistemelor monocomponente şi se va aplica apoi la cazurile mai complexe.

Sisteme monocomponente

Pentru un sistem monocomponent, de exemplu apa pură,

$$F = 3-P$$

Când este prezentă o singură fază, $F = 2$ şi atât p cât şi T pot fi variate independent fără să se schimbe numărul de faze. Cu alte cuvinte, o singură fază este reprezentată printr-o *suprafaţă* pe o diagramă de faze. Când două faze sunt în echilibru, $F = 1$, ceea ce implică faptul că presiunea nu variază liber dacă temperatura este fixată; într-adevăr, la o temperatură dată, un lichid are o presiune de vapori caracteristică. Rezultă că echilibrul a două faze este reprezentat printr-o *curbă* în diagrama de faze. În loc de alegerea temperaturii, se poate alege presiunea, dar cele două faze sunt în echilibru la o singură temperatură, definită. Prin urmare, solidificarea (sau orice altă tranziţie de fază) are loc la o temperatură definită la o presiune dată.

Dacă trei faze sunt în echilibru, $F = 0$, iar sistemul este **invariant**. Această condiţie specială poate fi stabilită numai la o temperatură şi presiune definite, caracteristice substanţei, în afara controlului nostru. Echilibrul celor trei faze este deci reprezentat printr-un *punct*, **punctul triplu**, pe diagrama de faze. Patru faze nu pot fi în echilibru într-un sistem monocomponent, întrucât F nu poate fi negativ. Aceste caracteristici sunt redate în Fig. 8.2.

Caracteristicile rezumate în figură pot fi identificate în diagrama de fază determinată experimental pentru apă, indicată în Fig 8.3. Această diagramă ilustrează transformările care au loc când o probă ca aceea din *a* se răceşte la presiune constantă. Proba rămâne în întregime gazoasă, până ce temperatura atinge punctul *b*, când apare lichidul. Acum două faze sunt în echilibru şi $F = 1$. Întrucât presiunea este specificată, şi reprezintă unicul grad de libertate, rezultă că nu putem modifica temperatura la care are loc acest echilibru.

Scăderea temperaturii aduce sistemul într-o fază *c*, domeniul lichid. Temperatura poate acum varia în jurul punctului *c* şi numai când apare gheaţa, în punctul *d*, varianţa devine din nou 1.

Procedee experimentale

Detectarea unei tranziţii de fază nu este întotdeauna atât de simplă ca observarea unui ibric cu apă care fierbe, de aceea s-au dezvoltat tehnici speciale. O metodă este **analiza termică**, al cărui principiu se bazează pe efectul variaţiei de entalpie în timpul tranziţiei de ordinul întâi (§6.5). În

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

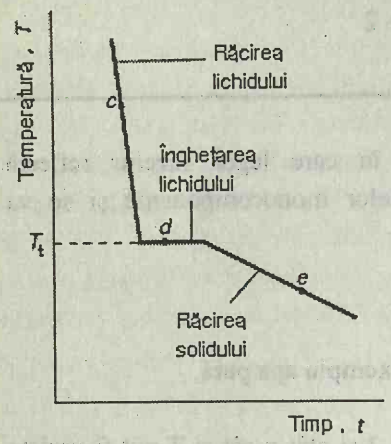


Fig. 8.4. Curba de răcire pentru izobara *cde* din Fig. 8.3. Palierul marcat cu *d* corespunde pauzei în scăderea temperaturii, care are loc în timpul tranziţiei exoterme de ordinul întâi (solidificare). Această pauză determină menţinerea temperaturii de topire T_t, chiar dacă tranziţia nu poate fi observată vizual.

această metodă, proba se lasă să se răcească şi se înregistrează temperatura. La tranziţia de ordinul întâi se degajă căldură care opreşte răcirea până ce tranziţia este completă. Curba de răcire din lungul izobarei *cde* din Fig. 8.3. are forma arătată în Fig. 8.4. Temperatura de tranziţie este evidentă şi se foloseşte pentru a marca punctul *d* pe diagrama de fază. Această tehnică este utilă pentru tranziţiile solid-solid, unde simpla observare vizuală a probei poate fi neadecvată.

Cercetări moderne asupra tranziţiilor de fază se ocupă cu sisteme la presiuni foarte înalte, când trebuie adoptate procedee de detecţie mai sofisticate. Presiunile cele mai mari atinse frecvent sunt produse într-o celulă **ca o nicovală de diamant**, ca aceea ilustrată în Fig. 8.5. Proba este situată într-o cavitate minusculă, între două diamante, de calitate gemă, şi apoi presiunea se exercită simplu prin răsucirea unui şurub. Performanţa dispozitivului este cu totul remarcabilă, întrucât la o răsucire completă se poate atinge o presiune de până la 1 Mbar, care cu câţiva ani în urmă nu putea fi atinsă cu echipamente conţinând tone de greutăţi.

Presiunea este înregistrată spectroscopic, prin observarea deplasării liniilor spectrale în bucăţile mici de rubin adăugate probei, iar proprietăţile probei sunt observate optic prin nacela de diamant. Una din aplicaţiile metodei este la studiul tranziţiei solidelor covalente în solide metalice. Iodul, de exemplu, devine metalic la cca 200 kbari, rămânând ca I_2, în timp ce la cca 210 kbari el trece într-un solid metalic monoatomic. Studii de acest fel sunt relevante pentru structura materialelor din interiorul Pământului (la centrul Pământului presiunea este de cca 5 Mbar) şi din interiorul planetelor gigante, în care, chiar şi hidrogenul poate fi metalic.

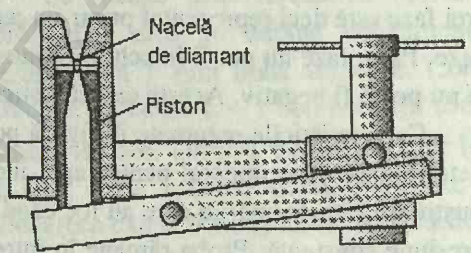


Fig. 8.5. Presiuni ultraînalte (până la 2 Mbari) pot fi realizate folosind o nacelă de diamant. Proba, împreună cu un rubin pentru măsurarea presiunii şi o picătură de lichid pentru transmiterea presiunii, este plasată între două cristale de diamant. Principiul său de acţiune este ca acela al unui spărgător de nuci: presiunea este exercitată prin răsucirea manuală a unui şurub.

SISTEME CU DOI COMPONENŢI

Se va arăta mai întâi cum se poate construi forma generală a unei diagrame de fază pentru un amestec binar de două lichide volatile, pe baza proprietăţilor soluţiilor ideale introduse în capitolul 7, şi în special a legii lui Raoult (ec. 7.11). Se va arăta apoi că abaterile de la idealitate modifică diagramele, determinând implicaţii importante pentru procesele de distilare. În final, vom întâlni diagrame de fază pentru diferite sisteme de lichide şi solide, iar legea fazelor va fi instrumentul principal pentru interpretarea lor.

Pentru un sistem format din doi componenţi, $C = 2$, iar legea fazelor devine:

$$F = 4 - P$$

BCU IAŞI CENTRALA CARTE

La temperatură constantă, varianţa rămasă este $F' = 3 - P$, care este maxim 2. Unul din aceste două grade de libertate rămase este presiunea, iar celălalt este compoziţia (exprimată prin fracţia molară a unui component). Deci, un tip de diagrame de fază este un grafic de presiuni şi compoziţii la care este stabilă fiecare fază. Alt tip de diagramă se poate obţine la presiune constantă şi atunci se reprezintă temperatura în funcţie de compoziţie. Se vor introduce ambele tipuri de diagrame.

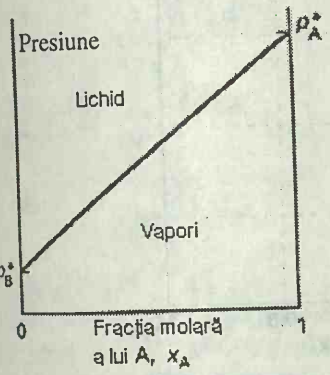


Fig. 8.6. Variaţia presiunii totale de vapori a unui amestec binar cu fracţia molară a lui A în lichid, când este respectată legea lui Raoult.

8.3. Diagramele presiunii de vapori

Presiunile parţiale de vapori ale componenţilor unei soluţii ideale a două lichide volatile sunt legate de compoziţia amestecului de lichide prin legea lui Raoult:

$$p_A = x_A p_A^* \qquad p_B = x_B p_B^* \qquad (2)^o$$

unde p_A^* este presiunea de vapori a componentului A pur, iar p_B^* - aceea a lui B pur. Presiunea totală de vapori p a amestecului este deci:

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A \qquad (3)^o$$

Această expresie arată că presiunea totală de vapori (la o temperatură fixată) variază liniar cu compoziţia de la p_B^* la p_A^* (Fig. 8.6).

Compoziţia vaporilor

Compoziţiile fazelor lichidă şi vapori, în echilibru, nu sunt neapărat aceleaşi, şi se poate prevedea că vaporii să fie mai bogaţi în componentul mai volatil. Această previziune poate fi confirmată astfel. Presiunile parţiale ale componenţilor sunt date de ec. 2. Din legea lui Dalton rezultă că fracţiile molare din gaz, y_A şi y_B, sunt:

$$y_A = \frac{p_A}{p} \qquad y_B = \frac{p_B}{p} \qquad (4)^o$$

Presiunile parţiale şi presiunea totală pot fi exprimate prin fracţiile molare din lichid, folosind ec. 2 pentru p_J şi ec. 3 pentru presiunea totală de vapori, p, ceea ce conduce la:

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A} \qquad y_B = 1 - y_A \qquad (5)^o$$

Trebuie acum să arătăm că, dacă A este componentul mai volatil, atunci fracţia sa molară în fază de vapori y_A este mai mare decât fracţia sa molară în fază lichidă x_A. Fig. 8.7 arată compoziţia vaporilor reprezentată în funcţie de compoziţia lichidului pentru diferite valori ale $p_A^*/p_B^* > 1$: se observă că, în toate cazurile, $y_A > x_A$, cum era de aşteptat. Notăm că, dacă B este nevolatil, şi deci $p_B^* = 0$ la temperatura de interes, atunci el nu are nici o contribuţie la faza de vapori ($y_B = 0$).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

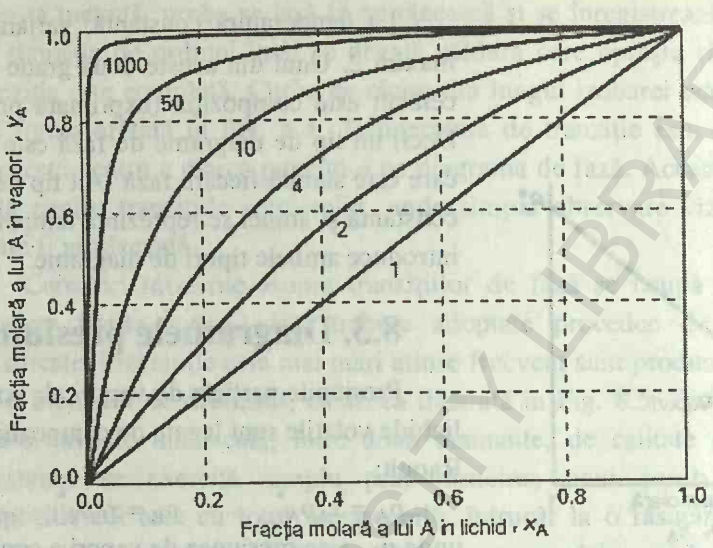


Fig. 8.7. Fracţia molară a componentului A în faza de vapori a unei soluţii ideale binare, exprimată prin fracţia sa molară în lichid, calculată folosind ec. 5 pentru diferite valori ale p_A^*/p_B^* (cifra de pe fiecare curbă), cu A mai volatil decât B. În toate cazurile vaporii sunt mai bogaţi decât lichidul în componentul A.

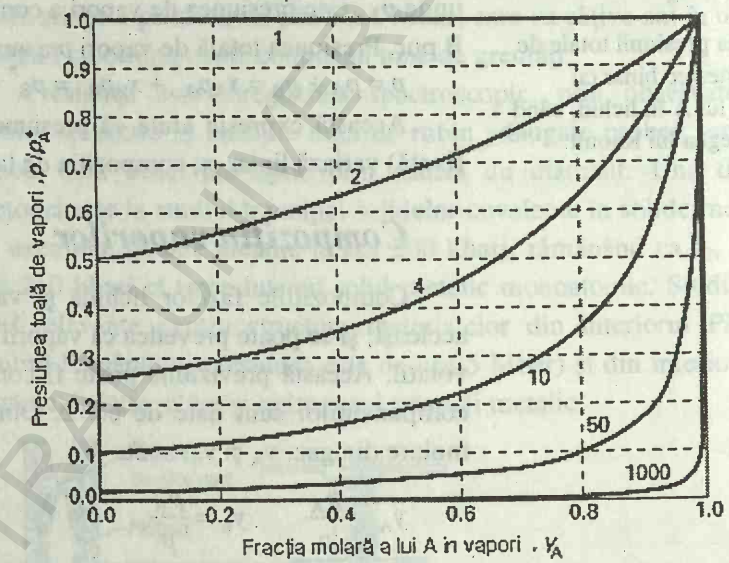


Fig. 8.8. Dependenţa presiunii de vapori a aceluiaşi sistem ca cel din Fig. 8.7, dar exprimat în fracţia molară a lui A în faza de vapori, folosind ec. 6. Curbele individuale sunt notate cu valoarea raportului p_A^*/p_B^*.

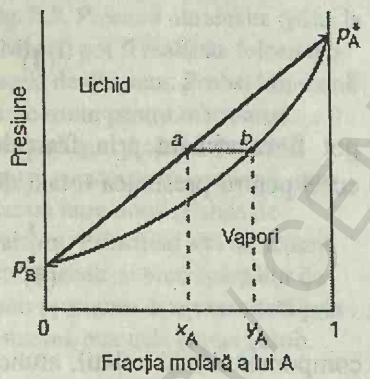


Fig. 8.9. Dependenţa presiunii totale de vapori a unei soluţii ideale de fracţia molară a lui A în întregul sistem. Un punct între cele două linii corespunde prezenţei ambelor faze, lichid şi vapori; în afara acestei regiuni există numai câte o singură fază.

Ecuaţia 3 arată modul în care presiunea totală de vapori a amestecului variază cu compoziţia lichidului. Întrucât se poate corela compoziţia lichidului cu compoziţia vaporilor prin ec. 5, se poate exprima şi presiunea totală de vapori prin compoziţia vaporilor:

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)y_A} \qquad (6)^o$$

Această expresie este reprezentată în Fig. 8.8.

Interpretarea diagramelor

În procesele de distilare interesează atât compoziţia vaporilor cât şi a lichidului. De aceea este preferabil să se combine cele două diagrame precedente într-una singură, aşa cum se prezintă în Fig. 8.9. Punctul *a* indică presiunea de vapori a unui amestec de compoziţie x_A, iar punctul *b* corespunde compoziţiei vaporilor în echilibru cu lichidul la acea presiune. Notăm că, dacă două faze sunt în echilibru, $P = 2$ şi deci $F' = 1$. Adică, dacă

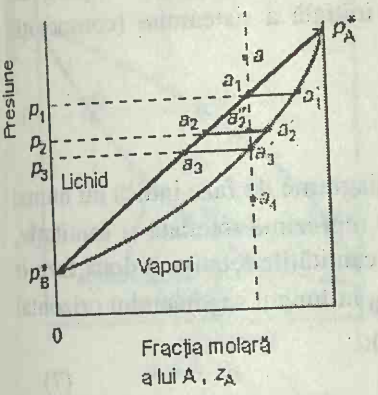


Fig. 8.10. Punctele diagramei presiune - compoziţie prezentată în text. Linia verticală ce trece prin *a* este o izopletă, adică o linie de compoziţie constantă pentru întregul sistem.

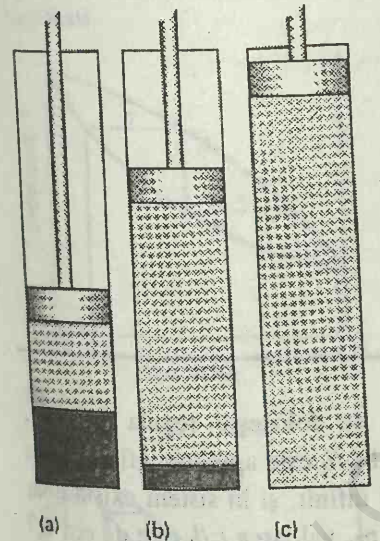


Fig. 8.11. (a) Un lichid într-un container, în echilibru cu vaporii săi. (b) Când se schimbă presiunea prin scoaterea pistonului, compoziţia fazelor se schimbă. (c) Pistonul este tras şi mai mult, astfel că tot lichidul s-a evaporat şi în sistem există numai vapori. Presiunea scade când este tras pistonul.

este specificată compoziţia (folosind astfel singurul grad de libertate), presiunea la care cele două faze sunt în echilibru este fixă. Deci, compoziţiile şi presiunile la care cele două faze sunt în echilibru sunt reprezentate printr-o linie pe diagrama de faze.

O interpretare mai detaliată a diagramei de fază se obţine dacă se consideră axa orizontală ca indicând compoziţia *totală* z_A a sistemului, variind compoziţiile şi cantităţile fazelor, lichidă şi vapori. Dacă axa orizontală a diagramei presiunii de vapori este notată cu z_A, atunci toate punctele de deasupra liniei diagonale din Fig. 8.9 corespund unui sistem la o presiune atât de mare, încât conţine numai o fază lichidă (presiunea aplicată este mai mare decât presiunea de vapori) şi deci $z_A = x_A$, compoziţia lichidului. Pe de altă parte, toate punctele de sub curbă corespund unui sistem supus la presiune atât de mică, încât conţine numai faza de vapori (presiunea aplicată este mai mică decât presiunea de vapori) şi deci $z_A = y_A$.

Punctele situate *între* cele două linii corespund sistemului în care coexistă două faze, una lichidă şi cealaltă vapori. Pentru a confirma această interpretare, considerăm scăderea presiunii unui amestec lichid, de compoziţie totală *a* din Fig. 8.10: scăderea presiunii se poate realiza trăgând de un piston (Fig. 8.11); acest grad de libertate este permis de legea fazelor, întrucât $F' = 2$, când $P = 1$ şi, chiar dacă este fixată compoziţia, mai rămâne un grad de libertate. Transformările sistemului nu afectează compoziţia totală, astfel că starea sistemului coboară în lungul unei linii verticale care trece prin *a*. Această linie verticală se numeşte **izopletă** şi provine din limba greacă pentru "aceeaşi cantitate". Până la atingerea punctului a_1 (când presiunea se reduce la p_1), proba constă dintr-o singură fază lichidă. În a_1 lichidul poate exista în echilibru cu vaporii săi. După cum s-a arătat, compoziţia fazei vapori este dată de punctul a_1'. Linia orizontală care uneşte cele două puncte se numeşte **segment de legătură**. Compoziţia lichidului este la fel cu aceea iniţială (a_1 este situat pe izopleta ce trece prin *a*), şi deci se trage concluzia că la această presiune, practic nu sunt prezenţi vapori; totuşi există o cantitate mică de vapori, cu compoziţia a_1'.

Considerăm acum efectul scăderii presiunii la p_2, când compoziţia totală este reprezentată prin punctul a_2''. Această nouă presiune este sub presiunea de vapori a lichidului iniţial, deci el se evaporă până ce presiunea de vapori a lichidului rămas scade la p_2. Compoziţia unui astfel de lichid trebuie să fie a_2. În plus, compoziţia vaporilor în echilibru cu acest lichid trebuie să fie dată de punctul a_2', de la celălalt capăt al segmentului de legătură. Notăm că cele două faze sunt în echilibru şi deci $F' = 1$ pentru toate punctele dintre cele două linii; prin urmare, pentru o presiune dată (cum este p_2) varianţa este zero, iar fazele lichidă şi vapori au compoziţii fixate (Fig. 8.12). Dacă se reduce presiunea la p_3, are loc o reajustare similară de compoziţie, compoziţia lichidului şi a vaporilor fiind reprezentată prin punctele a_3 şi a_3', respectiv. Ultimul punct corespunde unui sistem în care compoziţia vaporilor este aceeaşi cu compoziţia totală, deci cantitatea de lichid este practic zero, dar cantitatea mică de lichid prezentă are compoziţia a_3. Scăderea în continuare a

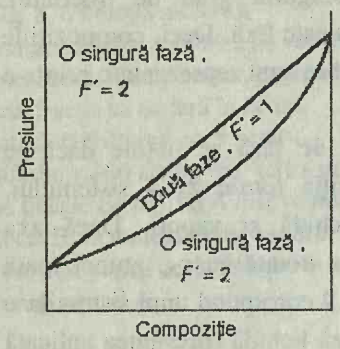


Fig. 8.12. Schema generală de interpretare a unei diagrame presiune - compoziţie (o diagramă de presiuni de vapori).

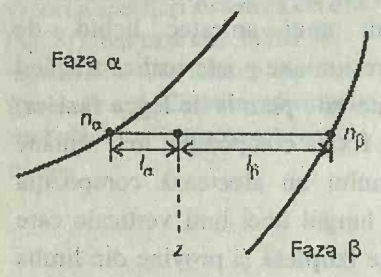


Fig. 8.13. Regula pârghiei. Distanţele l_α şi l_β sunt folosite pentru a găsi proporţiile cantităţilor celor două faze, α (vapori) şi β (lichid, de exemplu) prezente la echilibru. Regula pârghiei se numeşte astfel după o regulă similară care leagă masele de la capetele unei pârghii de distanţele lor de la pivotul balanţei ($m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$).

presiunii aduce sistemul în punctul a_4, în care există numai vapori, iar compoziţia lor este aceeaşi cu compoziţia iniţială a sistemului (compoziţia lichidului iniţial).

Regula pârghiei

Un punct din regiunea bifazică a unei diagrame de faze indică nu numai calitativ prezenţa lichidului şi vaporilor, dar reprezintă totodată şi cantitativ, cantităţile relative din fiecare. Pentru a găsi cantităţile relative a două faze α şi β în echilibru, se măsoară distanţele l_α şi l_β în lungul segmentului orizontal şi apoi se foloseşte regula pârghiei (Fig. 8.13):

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta \qquad (7)$$

unde n_α este cantitatea de fază α şi n_β - cantitatea fazei β. În cazul ilustrat în Fig. 8.13, întrucât $l_\beta \approx 2l_\alpha$, cantitatea fazei α este dublă faţă de faza β.

JUSTIFICARE

Pentru a verifica regula pârghiei, se scrie $n = n_\alpha + n_\beta$ şi cantitatea totală de A ca nz_A. Cantitatea totală de component A este şi suma cantităţilor sale în cele două faze:

$$nz_A = n_\alpha x_A + n_\beta y_A$$

Şi de asemenea:

$$nz_A = n_\alpha z_A + n_\beta z_A$$

Egalând cele două expresii rezultă că:

$$n_\alpha(z_A - x_A) = n_\beta(y_A - z_A)$$

sau

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$$

ceea ce era de demonstrat.

Pentru a vedea mai în detaliu cum se foloseşte regula pârghiei, considerăm din nou Fig. 8.10. La p_1, raportul l_v/l_l este aproape infinit pentru acest segment; astfel că şi n_l/n_v este aproape infinit, şi în sistem există doar urme de vapori. Când presiunea se reduce la p_2, valoarea l_v/l_l este de cca 0,7 şi deci $n_l/n_v \approx 0{,}7$ din cantitatea de vapori. Când presiunea se reduce la p_3, proba este aproape complet gazoasă, întrucât $l_v/l_l \approx 0$, şi se trage concluzia că sunt prezente doar urme de lichid.

8.4. Diagrame temperatură-compoziţie

Reducerea presiunii la temperatură constantă este un mod de efectuare a distilării, dar de obicei se distilă la presiune constantă prin ridicarea temperaturii. Pentru a discuta distilarea pe această cale, este necesară o diagramă temperatură - compoziţie, adică o diagramă de fază în care curbele indică variaţia compoziţiei fazelor în echilibru la diferite temperaturi (şi o presiune dată, de obicei, 1 atm). Un exemplu este arătat în Fig. 8.14. Notăm

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

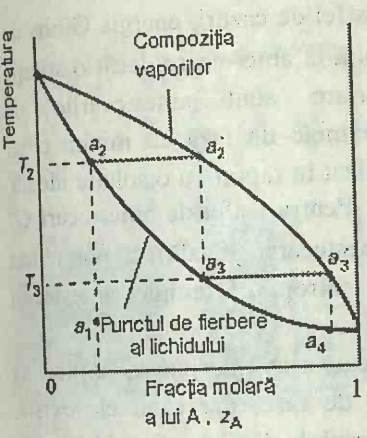


Fig. 8.14. Diagrama temperatură - compoziţie corespunzând unui amestec ideal, cu componentul A mai volatil decât componentul B. Fierberile şi condensările succesive ale unui lichid cu compoziţia iniţială a_1 conduc la un condensat care este componentul A pur. Tehnica de separare se numeşte distilare fracţionată.

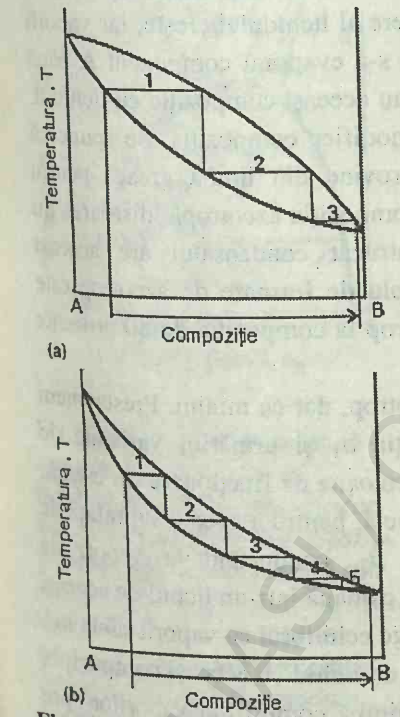


Fig. 8.15. Numărul de talere teoretice este numărul de trepte necesare pentru a produce un anumit grad de separare a doi componenţi dintr-un amestec. Cele două sisteme arătate corespund la (a) trei şi (b) cinci talere teoretice.

că regiunea fazei lichide este acum situată în partea inferioară a diagramei.

Distilarea amestecurilor

Interpretarea unei diagrame temperatură - compoziţie este similară aceleia unei diagrame presiune - compoziţie. Regiunea dintre curbe este o regiune bifazică, în care $F' = 1$ şi deci, la temperatură dată, compoziţiile fazelor în echilibru sunt fixate. Regiunile din afara curbelor de echilibru corespund unei singure faze, deci $F' = 2$ şi atât temperatura cât şi compoziţia pot fi modificate.

Pentru a înţelege conţinutul unei diagrame de faze, vom analiza ce se întâmplă la încălzirea unui lichid de compoziţie a_1. El fierbe când temperatura atinge T_2. Atunci lichidul are compoziţia a_2 (aceeaşi cu a_1), iar vaporii (prezenţi doar în urme) au compoziţia a_2'. Faza de vapori este mai bogată în componentul mai volatil A (componentul cu punctul de fierbere mai scăzut) după cum este şi de aşteptat. Din poziţia lui a_2' putem stabili compoziţia vaporilor la punctul de fierbere, iar din poziţia segmentului ce uneşte pe a_2 şi a_2' putem citi temperatura (T_2) de fierbere a amestecului lichid iniţial.

Într-o distilare simplă, vaporii sunt îndepărtaţi şi condensaţi. Dacă vaporii din acest exemplu sunt îndepărtaţi şi condensaţi complet, ei dau un lichid cu compoziţia a_3, care este mai bogat în componentul mai volatil decât lichidul iniţial. În **distilarea fracţionată**, ciclul fierbere şi condensare se repetă succesiv. Putem urmări modificările care au loc, observând ce se întâmplă când condensatul de compoziţia de pe linia verticală ce trece prin a_3 este reîncălzit. Diagrama de fază arată că acest amestec fierbe la T_3 şi produce vapori de compoziţie a_3', care sunt şi mai bogaţi în componentul mai volatil. Vaporii sunt din nou îndepărtaţi şi condensaţi într-un lichid cu compoziţia a_4. Ciclul poate fi repetat până ce se obţine component A aproape pur.

În aplicaţiile de inginerie chimică, randamentul unei coloane de fracţionare se exprimă prin numărul de **talere teoretice**, adică numărul efectiv de trepte de vaporizare şi condensare necesare pentru a obţine un condensat de o anumită compoziţie dintr-un distilat de o compoziţie dată. Astfel, pentru realizarea gradului de separare arătat în Fig. 8.15a, coloana de fracţionare trebuie să corespundă la trei talere teoretice, în timp ce pentru realizarea aceleiaşi separări pentru sistemul arătat în Fig. 8.15b, coloana de fracţionare trebuie să fie proiectată pentru a corespunde la cinci talere teoretice.

Azeotropi

Deşi multe lichide au diagrame de fază temperatură - compoziţie asemănătoare cu varianta ideală din Fig. 8.14, într-o serie de cazuri importante au loc abateri apreciabile. Un maxim într-o diagramă de fază (Fig. 8.16) poate avea loc când interacţiuni favorabile dintre moleculele de A şi B reduc presiunea de vapori a amestecului sub valoarea ideală: de fapt,

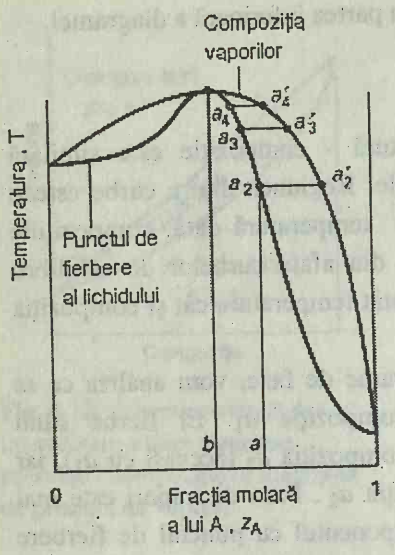


Fig. 8.16. Un azeotrop cu punct de fierbere ridicat. Când se distilă lichidul de compoziţie *a*, compoziţia lichidului rămas se modifică spre *b*, dar nu mai departe.

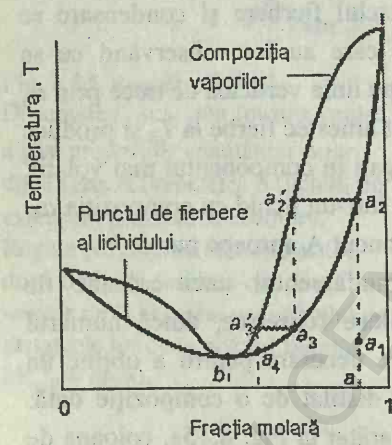


Fig. 8.17. Un azeotrop cu temperatură de fierbere scăzută. Când amestecul cu compoziţia *a* se distilă fracţionat, vaporii în echilibru din coloana de fracţionare se deplasează spre *b* şi apoi compoziţia rămâne neschimbată.

interacţiunile A–B stabilizează lichidul. În astfel de cazuri, energia Gibbs de exces, G^E (§7.4) este negativă (mai favorabilă la amestecare decât o soluţie ideală). Exemple cu această comportare sunt amestecurile de cloroform/acetonă şi acid azotic/apă. Diagramele de fază cu minim (Fig. 8.17) indică faptul că amestecul este destabilizat în raport cu o soluţie ideală, interacţiunile A–B fiind atunci nefavorabile. Pentru astfel de amestecuri G^E este pozitiv (mai puţin favorabil decât amestecarea ideală) şi pot exista contribuţii atât de la efectul entalpic, cât şi entropic. Exemple: amestecuri dioxan/apă şi etanol/apă.

Abaterile de la idealitate nu sunt întotdeauna atât de puternice încât să conducă la maxim sau minim în diagrama de faze, dar când ele există, aceasta are consecinţe importante pentru procesul de distilare. Considerăm un lichid de compoziţie *a* pe partea dreaptă a maximului din Fig. 8.16. Vaporii (la a_2') amestecului care fierbe (la a_2) sunt mai bogaţi în componentul A. Dacă se îndepărtează vaporii şi se condensează în altă parte, lichidul rămas va căpăta o compoziţie mai bogată în B, reprezentată prin a_3, iar vaporii în echilibru cu acest amestec vor avea compoziţia a_3'. Dacă şi aceşti vapori se îndepărtează, atunci compoziţia lichidului care fierbe se va deplasa la punctul a_4, iar compoziţia vaporilor se va modifica la a_4'. Deci, pe măsură ce se produce evaporarea, compoziţia lichidului rămas se deplasează spre B, în timp ce A este îndepărtat. Punctul de fierbere al lichidului creşte, iar vaporii devin mai bogaţi în componentul B. Când s-a evaporat component A până când lichidul a atins compoziţia *b*, vaporii au aceeaşi compoziţie cu lichidul. Evaporarea are loc atunci fără să se mai modifice compoziţia. Se spune că amestecul formează un **azeotrop** (care provine din limba greacă pentru "fierbere fără schimbare"). Când s-a atins compoziţia azeotropă, distilarea nu mai poate separa cele două lichide, întrucât condensatul are aceeaşi compoziţie cu lichidul azeotrop. Un exemplu de formare de azeotrop este sistemul acid clorhidric/apă, care este azeotrop la compoziţia de 80 procente de masă apă şi fierbe neschimbat la 80,6°C.

Sistemul arătat în Fig. 8.17 este tot azeotrop, dar cu minim. Presupunem că pornim de la un amestec cu compoziţia a_1 şi urmărim variaţiile de compoziţie ale vaporilor care se ridică prin coloana de fracţionare (în esenţă, un tub de sticlă vertical, umplut cu bile de sticlă, pentru a avea o suprafaţă de contact mai mare). Amestecul fierbe la a_2, conducând la vapori de compoziţia a_2'. Aceşti vapori condensează în coloană într-un lichid de aceeaşi compoziţie (notat acum a_3). Acest lichid atinge echilibrul cu vaporii săi la a_3', care condensează mai sus în tub, pentru a da un lichid cu aceeaşi compoziţie, notat acum a_4. Prin urmare, fracţionarea schimbă compoziţia vaporilor spre compoziţia azeotropă, dar nu dincolo de aceasta, iar vaporii azeotropului se degajă pe la capătul coloanei. Exemplu, sistemul etanol/apă, care fierbe neschimbat când conţinutul de apă este de 4%, iar temperatura este de 78°C.

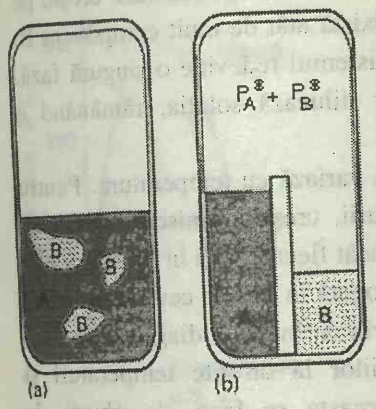


Fig. 8.18. Distilarea a două lichide nemiscibile poate fi privită ca distilarea alăturată a componenţilor separaţi, iar fierberea are loc când suma presiunilor parţiale egalează presiunea externă.

Lichide nemiscibile

Considerăm în final distilarea a două lichide nemiscibile, ca sistemul octan/apă. Întrucât sunt nemiscibile, putem considera "amestecul" lor ca un sistem aflat într-un vas comun, dar cu cei doi componenţi puri, situaţi în compartimente separate (Fig. 8.18). Dacă presiunile de vapori ale celor doi componenţi puri sunt p_A şi p_B, atunci presiunea totală de vapori este $p = p_A^* + p_B^*$ şi amestecul fierbe (într-un container deschis) când p = 1 atm. Prezenţa celui de-al doilea component face ca "amestecul" agitat să fiarbă la o temperatură mai mică decât fiecare component în parte, întrucât fierberea începe când presiunea totală atinge 1 atm, nu când fiecare presiune de vapori atinge 1 atm. Pe aceasta se bazează antrenarea cu vapori, care permite unor compuşi organici insolubili în apă, sensibili la încălzire să fie distilaţi la o temperatură mai mică decât punctul lor normal de fierbere. Singurul neajuns este că, în final, compoziţia condensatului este proporţională cu presiunile de vapori ale componenţilor şi deci, faza organică (uleiul) având în general volatilitate mai mică, va distila în cantitate mai mică.

8.5. Diagrame de fază lichid-lichid

Considerăm acum diagrama de fază temperatură-compoziţie pentru sistemul binar constând dintr-o pereche de **lichide parţial miscibile**, adică lichide care nu se amestecă în orice proporţie la toate temperaturile. Un exemplu este hexanul şi nitrobenzenul. Se aplică aceleaşi principii de interpretare ca şi la diagramele lichid-vapori. Când P = 2, F' = 1, iar fixarea unei temperaturi implică faptul că cele două compoziţii ale fazelor lichide nemiscibile sunt fixate. Când P = 1 (corespunzând unui sistem în care cele două lichide sunt total miscibile) atât temperatura cât şi compoziţia pot fi variate.

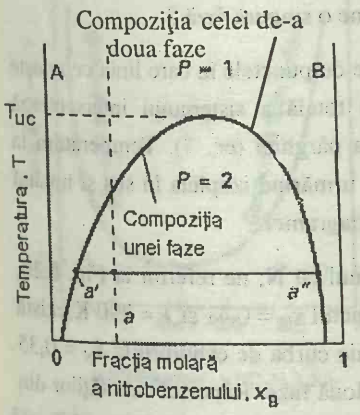


Fig. 8.19. Diagrama temperatură - compoziţie pentru hexan şi nitrobenzen la 1 atm. Regiunea de sub curbă corespunde la compoziţii şi temperaturi la care lichidele sunt parţial miscibile. Temperatura critică superioară T_{cs} este temperatura deasupra căreia cele două lichide sunt miscibile în orice proporţie. Pentru acest sistem ea este situată la 293 K.

Separarea fazelor

Presupunem că o cantitate mică dintr-un lichid B se adaugă la o probă dintr-un alt lichid A, la o temperatură T'. El se dizolvă complet, iar sistemul binar rămâne într-o singură fază. Dacă se mai adaugă B, se ajunge la un stadiu în care acesta nu se mai dizolvă. Proba constă acum din două faze în echilibru (P = 2), una majoritară constând din A saturat cu B şi alta în cantitate mai mică, de urme de component B saturat cu A. În diagrama temperatură-compoziţie trasată în Fig. 8.19, compoziţia primei faze este reprezentată prin punctul a', iar a celeilalte, prin punctul a''. Cantităţile relative ale celor două faze sunt date de regula pârghiei.

Când se adaugă mai mult B, A se dizolvă puţin în el. Compoziţia celor două faze în echilibru rămâne a' şi a'' (întrucât P = 2 implică F'' = 0, unde semnul " arată că cele două variabile intensive, temperatura şi presiunea, sunt menţinute constante, şi deci compoziţiile fazelor sunt invariante la o

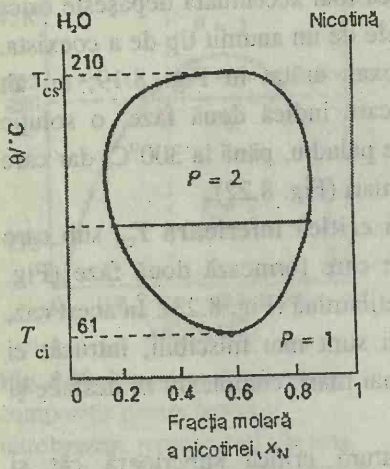


Fig. 8.24. Diagrama temperatură - compoziţie pentru sistemul apă/nicotină, care prezintă atât temperatură critică superioară cât şi inferioară. Notăm temperaturile mari pentru lichid (în special apa): diagrama corespunde la o probă sub presiune.

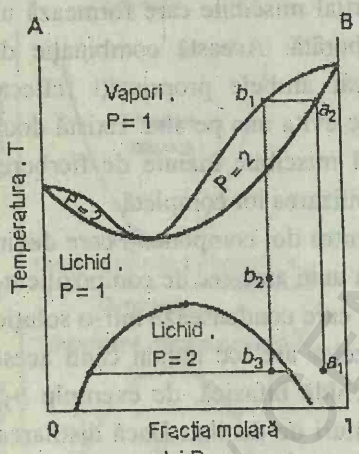


Fig. 8.25. Diagrama temperatură - compoziţie pentru un sistem binar, în care temperatura critică superioară este mai mică decât punctul de fierbere la orice compoziţie. Amestecul formează un azeotrop cu minim.

ca o singură substanţă.

Exemplul 8.3. *Interpretarea unei diagrame de fază*

Să se stabilească transformările care au loc când un amestec cu compoziţia x_B = 0,95 (a_1 din Fig. 8.27) se aduce la fierbere şi apoi se condensează vaporii.

Metoda. Domeniul în care se află punctul determină numărul de faze; compoziţia fazelor este dată de punctele de intersecţie ale liniei orizontale cu curbele de echilibru; cantităţile relative sunt date de regula pârghiei (ec. 7).

Rezolvare. Punctul iniţial se află într-un domeniu monofazic. Prin încălzire amestecul fierbe la 370 K (a_2 din Fig. 8.27) conducând la vaporii cu compoziţia x_B = 0,66 (b_1 din Fig. 8.27.). Lichidul se îmbogăţeşte în componentul B şi ultima picătură (de B pur) se evaporă la 392 K. Domeniul de fierbere al lichidului este deci între 370 şi 392 K. Dacă se îndepărtează vaporii iniţiali, ei au compoziţia x_B = 0,66. Această compoziţie s-ar menţine dacă proba ar fi foarte mare, dar pentru o probă finită, ea se modifică spre valori mai mari, ajungând în final la x_B = 0,95.

Răcirea distilatului corespunde la coborârea pe izopleta cu x_B = 0,66. La 350 K de exemplu, faza lichidă are compoziţia x_B = 0,87, faza vapori are x_B = 0,49, în proporţii relative 1:1,3. La 340 K proba constă din trei faze: vaporii şi două faze lichide, una de compozitie x_B = 0,30, cealaltă de compoziţie x_B = 0,80, în raportul 0,62:1. Răcirea în continuare aduce sistemul în regiunea lichidă bifazică, şi la 298 K, compoziţiile sunt 0,20 şi 0,90 în raportul 0,82:1. Dacă distilatul fierbe în continuare, compoziţia totală a distilatului devine mai bogată în componentul B. Când ultima picătură s-a condensat, compoziţia fazelor este aceeaşi ca la început.

Exerciţiul E.8.3. Să se repete discuţia, începând de la punctul x_B=0,4 şi T=298 K.

8.6. Diagrame de fază lichid-solid

Fazele solide şi lichide pot fi prezente împreună într-un sistem la temperaturi sub punctul de fierbere. De exemplu, o pereche de metale practic total nemiscibile până aproape de punctele lor de topire (cum sunt stibiul şi bismutul). Diagrama de fază este arătată în Fig. 8.28; se constată marea asemănare cu Fig. 8.26, dar în loc de fazele lichidă şi vapori, sistemul are faze solide şi lichide.

Considerăm un lichid bicomponent de compoziţie a_1. Transformările care au loc pot fi exprimate după cum urmează:

(1) $a_1 \rightarrow a_2$. Sistemul intră în regiunea bifazică notată "Lichid + B". Solid B aproape pur începe să cristalizeze din soluţie, iar lichidul rămas devine mai bogat în A.

(2) $a_2 \rightarrow a_3$. Se formează mai mult solid, iar cantităţile relative de solid şi lichid (în echilibru) sunt date de regula pârghiei: la a_3 există cantităţi aproape egale din fiecare. Faza lichidă este mai bogată în A decât înainte (compoziţia sa este dată de b_3) întrucât s-a mai depus o cantitate

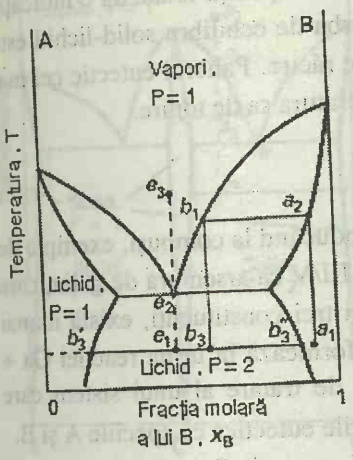


Fig. 8.26. Diagrama temperatură - compoziţie pentru un sistem binar în care fierberea are loc înainte ca cele două lichide să fie complet miscibile.

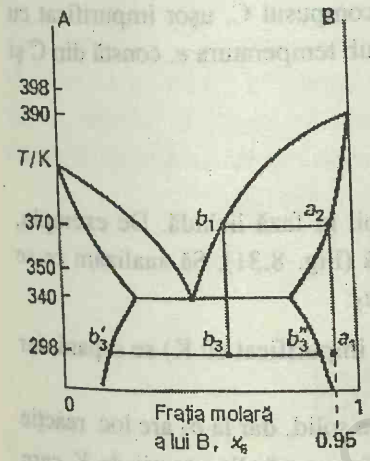


Fig. 8.27. Punctele diagramei de fază din Fig. 8.26 discutate în exemplul 8.3.

de B.

(3) $a_3 \rightarrow a_4$. La sfârşitul acestei trepte, la a_4 există mai puţin lichid decât la $\hat{a}_3$, iar compoziţia sa este dată de e. Acest lichid se solidifică acum pentru a da un sistem bifazic format din B aproape pur şi A aproape pur. La a_5, de exemplu, compoziţiile celor două faze sunt a_5' şi a_5''.

Eutectic

Izopleta ce trece prin e în Fig. 8.28 corespunde compoziţiei **eutectice**, numele provenind din limba greacă şi însemnând "uşor fuzibil". Un lichid cu compoziţia eutectică se solidifică la o singură temperatură, fără cristalizare prealabilă de solid A sau B. Solidul A de compoziţia eutectică se topeşte, fără să-şi schimbe compoziţia, la temperatura cea mai mică din toate amestecurile. Soluţiile de compoziţii din dreapta lui e separă component B la răcire, iar soluţiile din stânga separă A: numai amestecul eutectic (în afară de componentul A pur şi B pur) se solidifică la o temperatură definită ($F' = 0$ când $C = 2$ şi $P = 3$) fără cristalizare treptată a unuia sau a celuilalt component din lichid.

Un eutectic de importanţă tehnologică este aliajul de lipit, care are compoziţia masică 67% staniu şi 33% plumb şi se topeşte la 183°C. Eutecticul format din 23% NaCl şi 77% H_2O se topeşte la –21,1°C. Când se adaugă sare la gheaţă în condiţii izoterme (de exemplu, când se împrăştie sare pe drumurile cu gheaţă) amestecul se topeşte dacă temperatura este peste –21,1°C (şi s-a atins compoziţia eutectică). Dacă se adaugă sare la gheaţă în condiţii adiabatice (de exemplu, într-un balon vidat), gheaţa se topeşte, dar prin aceasta absoarbe căldură din restul amestecului. Temperatura sistemului scade şi, dacă se adaugă suficientă sare, răcirea continuă până la temperatura eutectică.

Majoritatea sistemelor de aliaje binare formează eutectic, fiind de o deosebită importanţă pentru microstructura materialelor solide. Deşi un solid eutectic este un sistem bifazic, el cristalizează într-un amestec aproape omogen de microcristale. Cele două faze microcristaline pot fi observate prin microscopie şi tehnici structurale ca difracţia de raze X.

Analiza termică este o metodă deosebit de utilă pentru detectarea eutecticelor. Se poate arăta modul său de folosire, considerând viteza de răcire în lungul izopletei ce trece prin a_1, din Fig. 8.28. Lichidul se răceşte continuu (Fig. 8.29) până se atinge a_2, când începe separarea lui B. Răcirea este acum mai lentă, întrucât solidificarea lui B este exotermă şi întârzie răcirea. Când lichidul rămas atinge compoziţia eutectică, temperatura rămâne constantă ($F' = 0$) până ce întreaga probă s-a solidificat: această regiune de temperatură constantă este **palierul eutectic**. Dacă lichidul iniţial are chiar compoziţia eutectică e, atunci lichidul se răceşte continuu până la temperatura de solidificare a eutecticului, când există un palier lung, până ce întreaga probă se solidifică (similar solidificării unui lichid pur).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

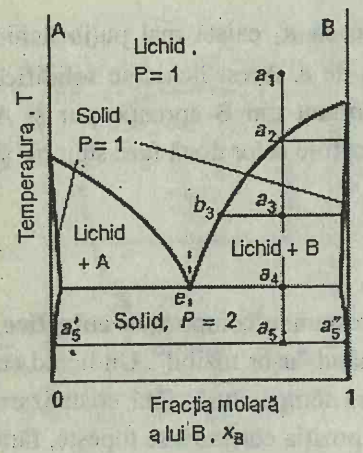


Fig. 8.28. Diagrama de faze temperatură - compoziţie pentru două solide practic nemiscibile şi lichidele lor total miscibile. Se constată similitudinea cu Fig. 8.26. Izopleta ce trece prin *e* corespunde compoziţiei eutecticului, acesta fiind amestecul cu punctul de topire cel mai scăzut.

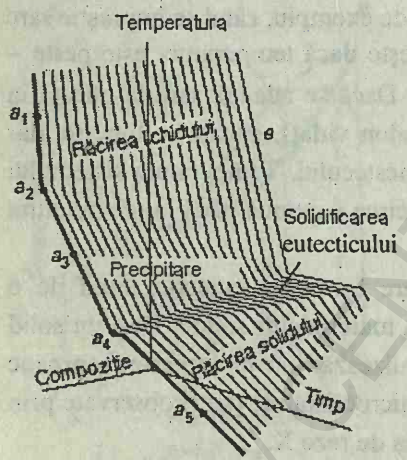


Fig. 8.29. Curbele de răcire pentru sistemul indicat în Fig. 8.28. Pentru izopleta *a*, viteza de răcire se încetineşte la a_2, întrucât se depune B din soluţie. Există un palier la a_4, în timpul solidificării eutecticului. Acest palier este cel mai lung pentru izopleta eutecticului *e*. Palierul eutecticului se scurtează din nou pentru compoziţii dincolo de *e* (mai bogate în A). Curbele de răcire se folosesc pentru construirea diagramelor de fază.

Înregistrarea curbelor de răcire la diferite compoziţii totale dă o indicaţie clară asupra structurii diagramei de fază. Curba de echilibru solid-lichid este dată de punctele la care se modifică viteza de răcire. Palierul eutectic cel mai lung dă poziţia compoziţiei eutectice şi temperatura sa de topire.

Sisteme care reacţionează

Multe amestecuri binare reacţionează conducând la compuşi, exemple de importanţă tehnologică fiind semiconductorii III/V ca arseniura de galiu, care formează compusul GaAs. Deşi sunt prezenţi trei constituenţi, există numai doi componenţi, întrucât compusul GaAs se formează în urma reacţiei Ga + As → GaAs. Vom ilustra principial, modul de tratare al unui sistem care formează compusul C, împreună cu amestecurile eutectice cu speciile A şi B.

Un sistem preparat prin amestecarea unui exces de B cu A, constă din C şi B nereacţionat. Acesta este un sistem binar C,B, care presupunem că formează un eutectic. Modificarea principală faţă de diagrama de fază cu eutectic din Fig. 8.28 este că toată diagrama este situată între domeniul de compoziţii aflat între cantităţile egale de A şi B (x_B = 0,5, marcat prin C în Fig. 8.30) şi B pur. Interpretarea datelor din diagramă se obţine în acelaşi mod ca pentru Fig. 8.28: solidul care se separă la răcirea în lungul izopletei ce trece prin a_1 din Fig. 8.30 este format din compusul C, uşor impurificat cu component B, iar solidul bifazic care există sub temperatura *e*, constă din C şi B (uşor impurificate unul cu celălalt).

Topirea incongruentă

În unele cazuri compusul C nu este stabil în fază lichidă. De exemplu, aliajul Na_2K, care există numai în fază solidă (Fig. 8.31). Să analizăm ce se întâmplă la răcirea unui lichid cu compoziţia a_1:

(1) $a_1 \rightarrow a_2$. O parte din Na solid (uşor impurificat cu K) se separă, iar lichidul rămas este mai bogat în K.

(2) $a_2 \rightarrow$ imediat sub a_3. Cristalizează Na solid, dar la b_3 are loc reacţie cu formare de Na_2K: acest compus se formează din atomii de K care difuzează în Na solid.

Considerăm acum izopleta de la b_1:

(1) $b_1 \rightarrow b_2$. Nu are loc nici o schimbare evidentă până la atingerea curbei de echilibru în b_2, când începe să se depună Na solid.

(2) $b_2 \rightarrow b_3$. Se depune Na solid, dar la b_3 are loc o reacţie cu formare de Na_2K: acest compus se formează prin difuzia atomilor de K în Na solid.

În acest stadiu amestecul Na/K lichid este în echilibru cu o cantitate mică de Na_2K lichid, dar nu mai există compus lichid.

(3) $b_3 \rightarrow b_4$. În timp ce răcirea continuă, cantitatea de compus solid creşte, până când la b_4 lichidul atinge compoziţia eutectică. El se solidifică apoi într-un solid bifazic format din K solid şi compus Na_2K.

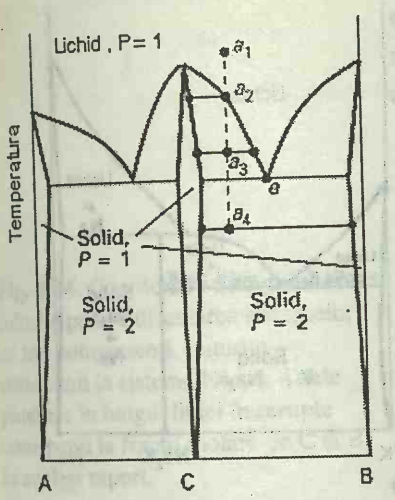


Fig. 8.30. Diagrama de fază pentru un sistem în care A şi B reacţionează pentru a forma compusul C = AB. Această diagramă seamănă cu două imagini ca în Fig. 8.26, în fiecare jumătate a diagramei. Constituentul C este un compus propriu-zis, nu doar un amestec echimolar.

solid.

Dacă se reîncălzeşte solidul, secvenţa de procese este inversată. Nu se formează Na_2K în nici o etapă, întrucât acesta este prea instabil pentru a exista în fază lichidă. Această comportare este un exemplu de **topire incongruentă**, în care un compus se topeşte în componenţii săi, dar nu se formează în fază lichidă.

8.7. Purificarea avansată şi impurificarea controlată

Progresul tehnologic a necesitat materiale de înaltă puritate. De exemplu, dispozitivele semiconductoare sunt alcătuite din siliciu sau germaniu aproape perfect pur, dopat la un conţinut precis controlat. Pentru ca aceste materiale să opereze în condiţii optime, nivelul de impuritate trebuie să se menţină sub 1 la 10^9 (ceea ce corespunde la cca un cristal de sare la 5 tone de zahăr).

Considerăm un lichid cu compoziţia pe izopleta ce trece prin *a* din Fig. 8.32: el este în principal A, cu ceva impuritate de B. La răcire în punctul a_1, apare un solid de compoziţie b_1. Îndepărtarea acestui solid dă un material ceva mai pur decât cel iniţial, dar nu cu mult (prin regula pârghiei). Acest solid poate fi folosit ca substanţă de plecare pentru o a doua treaptă a acestui proces de **cristalizare fracţionată.** În fiecare treaptă compoziţia se deplasează spre A pur, similar distilării, dar procedeul este mai lent.

Trebuie însă precizat că Fig. 8.32 se aplică numai când solidificarea este atât de lentă încât compoziţia solidului este uniformă şi are compoziţia sa de echilibru. Într-un sistem real, nu se atinge compoziţia de echilibru, întrucât B nu are timp să se disperseze în toată proba solidă. Tehnica **topirii zonare** foloseşte proprietăţile de neechilibru ale sistemului. Ea se bazează pe faptul că impurităţile sunt mai solubile în proba topită decât în solid şi le preia prin trecerea repetată a zonei topite de la un capăt la celălalt în lungul unei probe.

Considerăm un lichid (acesta reprezintă zona topită) pe izopleta ce trece prin *a* şi se lasă să se răcească fără ca proba să ajungă la echilibrul total. Dacă temperatura scade la a_2 se separă un solid de compoziţie b_2, iar lichidul rămas (zona la care se deplasează cuptorul) este la a_2'. Prin răcirea lichidului în lungul izopletei ce trece prin a_2' se separă solidul cu compoziţia b_3 şi rămâne lichidul a_3'. Procesul continuă până ce ultima picătură de lichid de solidificat este puternic impurificată cu B. Există o serie de exemple curente de lichide impure care îngheaţă în acest fel. De exemplu un cub de gheaţă este mai transparent în apropierea suprafeţei şi mai opac în mijloc: apa folosită pentru obţinerea gheţii conţine în mod normal aer dizolvat; îngheţarea se produce din exterior şi aerul se acumulează în faza lichidă care se retrage. El nu mai poate să iasă din interiorul cubului, astfel că la îngheţare apar ocluziuni de bule mici de aer, care dau aspectul opac.

BCU IAŞI / CENTRUL VECHI

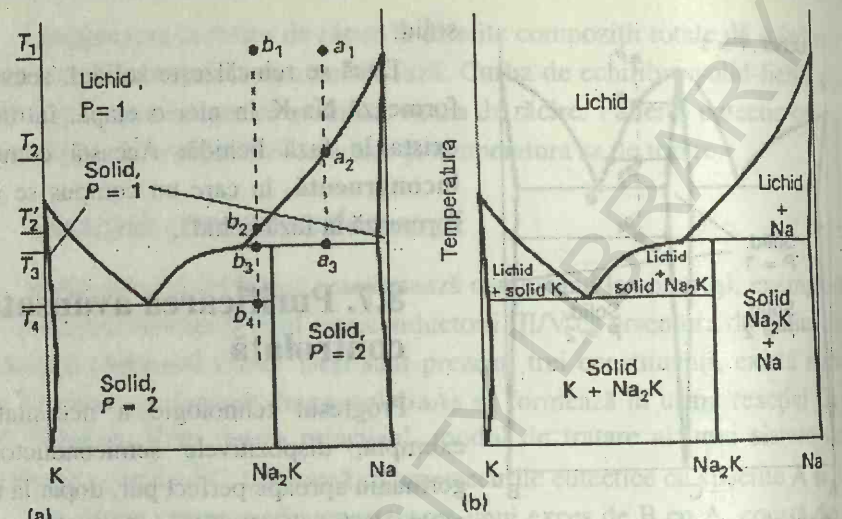


Fig. 8.31. (a) Diagrama de fază pentru un sistem real (sodiu şi potasiu) ca cel indicat în Fig. 8.30, dar cu două trăsături distincte. Una se referă la compus, care are compoziţia Na_2K, adică A_2B şi nu AB ca în această figură. A doua trăsătură - compusul există numai în stare solidă, nu şi lichidă. Transformarea compusului la punctul său de topire este un exemplu de topire incongruentă. (b) Speciile prezente în fiecare regiune a diagramei de fază.

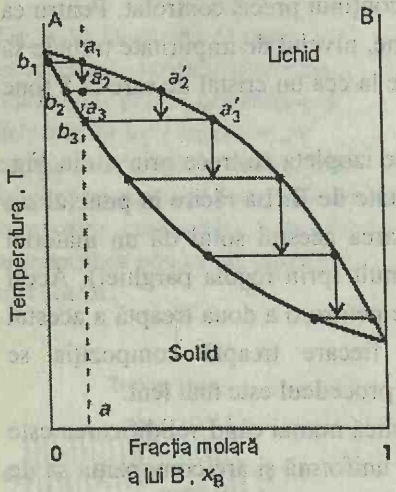


Fig. 8.32. O diagramă binară temperatură - compoziţie poate fi folosită pentru a reda topirea zonară, cum se explică în text.

În tehnica topirii zonare, proba este sub forma unui cilindru îngust. Acest cilindru este încălzit într-o zonă subţire ca un disc care se baleiază de la un capăt la celălalt al probei. Zona de lichid care avansează acumulează impurităţile în timp ce trece. În practică, un dispozitiv cu zone calde şi reci trece de la un capăt la celălalt în mod repetat (Fig. 8.33). Zona de la capătul probei este impurificată: când încălzitorul este îndepărtat, ea se răceşte într-un solid murdar care poate fi evacuat.

O modificare a topirii zonare este **doparea controlată**. Ea se foloseşte pentru introducerea cantităţilor controlate de impurităţi (de exemplu, indiu în germaniu). O probă bogată în dopantul cerut se aşează la capătul probei principale şi se topeşte. Zona este apoi baleiată repetat în direcţii alternate prin probă, unde lasă o distribuţie uniformă de impurităţi.

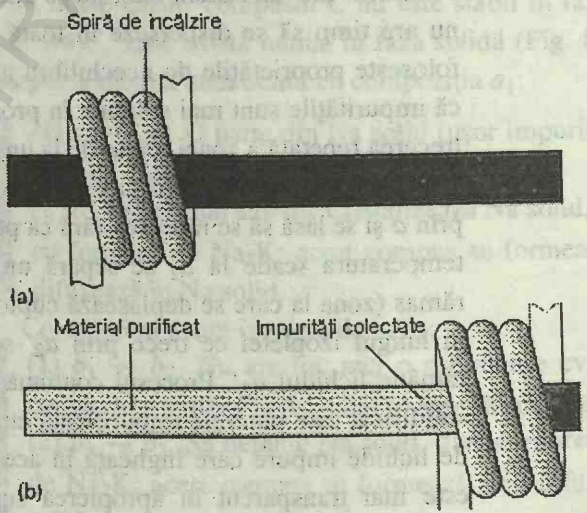


Fig. 8.33. Procedeul pentru topire zonară. (a) Iniţial impurităţile sunt distribuite uniform în lungul probei. (b) După ce se trece o zonă topită în lungul probei, impurităţile se concentrează în dreapta. Practic o serie de zone topite sunt trecute în lungul probei de la stânga la dreapta.

SISTEME CU TREI COMPONENŢI

Pentru un sistem ternar, $F = 5 - P$ şi deci varianţa care poate fi atins este 4. Menţinând temperatura şi presiunea constante mai rămân două grade de libertate (fracţiile molare a doi componenţi). Una din cele mai bune căi de ilustrare a modului în care variază echilibrele de fază cu compoziţia unu

sistem ternar este folosirea unei diagrame de faze triunghiulare. Se va arăta modul în care se construiesc şi se interpretează aceste diagrame şi se dau două exemple simple.

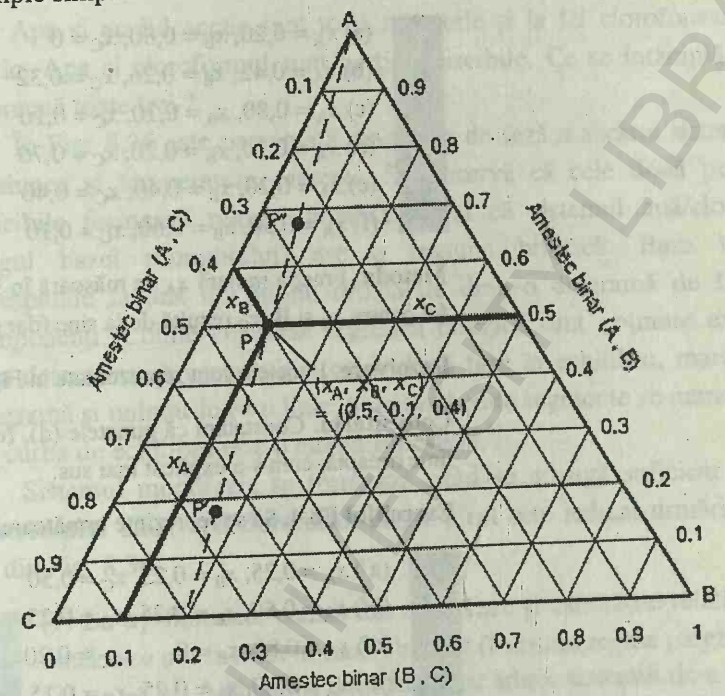


Fig. 8.34. Coordonate triunghiulare folosite pentru discutarea sistemelor cu trei componenţi. Laturile corespund la sisteme binare. Toate punctele în lungul liniei întrerupte corespund la fracţii molare de C şi B în acelaşi raport.

8.8. Diagrame de fază triunghiulare

Fracţiile molare ale celor trei componenţi dintr-un sistem ternar ($C = 3$) satisfac relaţia:

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

Această relaţie este automat satisfăcută de proprietăţile unui triunghi echilateral, întrucât suma distanţelor de la un punct din interiorul triunghiului trasate paralel cu laturile este egală cu lungimea laturii triunghiului (Fig. 8.34), care poate fi luată ca unitate de lungime.

Figura 8.34 arată cum se operează practic în această abordare. Latura AB corespunde la $x_C = 0$, şi tot aşa celelalte două laturi. Deci, fiecare din cele trei laturi corespunde la unul din cele trei sisteme binare (A, B), (B, C) şi (C, A). Un punct interior corespunde la un sistem în care sunt prezente toate cele trei substanţe. Punctul P, de exemplu, reprezintă $x_A = 0{,}50$, $x_B = 0{,}10$ şi $x_C = 0{,}40$.

Orice punct pe o linie ce uneşte un vârf de un punct de pe latura opusă (linia punctată din Fig. 8.34) reprezintă o compoziţie care se îmbogăţeşte progresiv în A pe măsură ce se apropie de vârful A, dar care are aceeaşi proporţie de B şi C. Prin urmare, dacă vrem să reprezentăm compoziţia variabilă a unui sistem când se adaugă A, se trasează o linie de la vârful A la punctul de pe BC, reprezentând sistemul binar iniţial. Orice sistem ternar format prin adăugare de A este deci situat într-un punct pe această linie.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

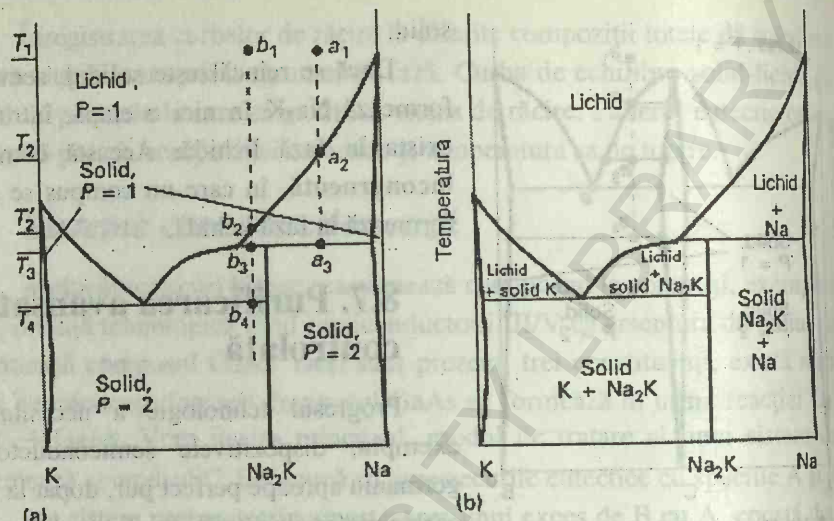


Fig. 8.31. (a) Diagrama de fază pentru un sistem real (sodiu şi potasiu) ca cel indicat în Fig. 8.30, dar cu două trăsături distincte. Una se referă la compus, care are compoziţia Na_2K, adică A_2B şi nu AB ca în această figură. A doua trăsătură - compusul există numai în stare solidă, nu şi lichidă. Transformarea compusului la punctul său de topire este un exemplu de topire incongruentă. (b) Speciile prezente în fiecare regiune a diagramei de fază.

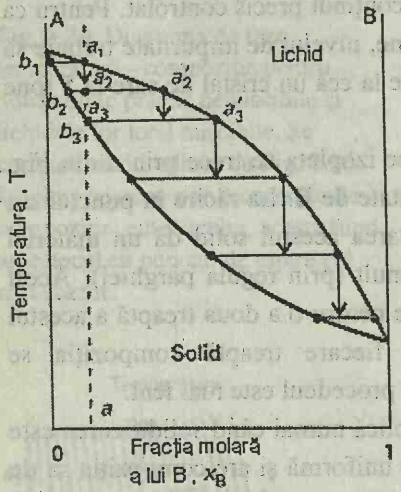


Fig. 8.32. O diagramă binară temperatură - compoziţie poate fi folosită pentru a reda topirea zonară, cum se explică în text.

În tehnica topirii zonare, proba este sub forma unui cilindru îngust. Acest cilindru este încălzit într-o zonă subţire ca un disc care se baleiază de la un capăt la celălalt al probei. Zona de lichid care avansează acumulează impurităţile în timp ce trece. În practică, un dispozitiv cu zone calde şi reci trece de la un capăt la celălalt în mod repetat (Fig. 8.33). Zona de la capătul probei este impurificată: când încălzitorul este îndepărtat, ea se răceşte într-un solid murdar care poate fi evacuat.

O modificare a topirii zonare este **doparea controlată**. Ea se foloseşte pentru introducerea cantităţilor controlate de impurităţi (de exemplu, indiu în germaniu). O probă bogată în dopantul cerut se aşează la capătul probei principale şi se topeşte. Zona este apoi baleiată repetat în direcţii alternate prin probă, unde lasă o distribuţie uniformă de impurităţi.

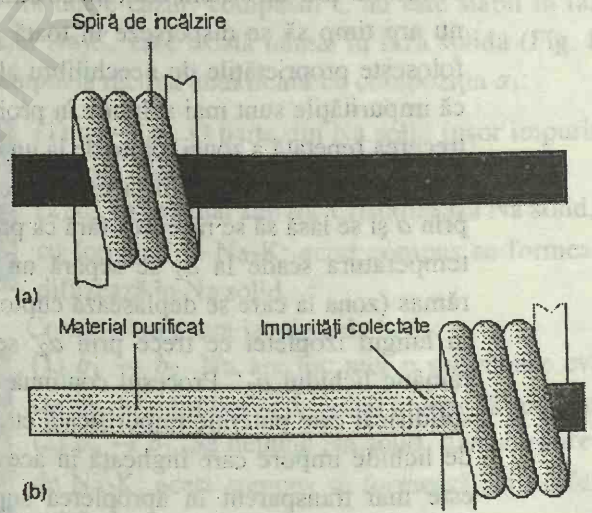


Fig. 8.33. Procedeul pentru topire zonară. (a) Iniţial impurităţile sunt distribuite uniform în lungul probei. (b) După ce se trece o zonă topită în lungul probei, impurităţile se concentrează în dreapta. Practic o serie de zone topite sunt trecute în lungul probei de la stânga la dreapta.

SISTEME CU TREI COMPONENŢI

Pentru un sistem ternar, $F = 5 - P$ şi deci varianţa care poate fi atinsă este 4. Menţinând temperatura şi presiunea constante mai rămân două grade de libertate (fracţiile molare a doi componenţi). Una din cele mai bune căi de ilustrare a modului în care variază echilibrele de fază cu compoziţia unui

sistem ternar este folosirea unei diagrame de faze triunghiulare. Se va arăta modul în care se construiesc şi se interpretează aceste diagrame şi se dau două exemple simple.

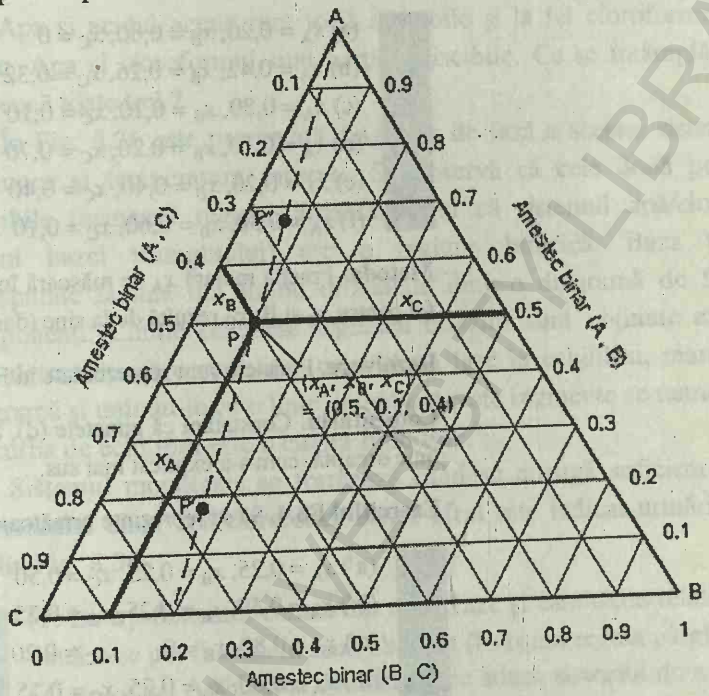


Fig. 8.34. Coordonate triunghiulare folosite pentru discutarea sistemelor cu trei componenţi. Laturile corespund la sisteme binare. Toate punctele în lungul liniei întrerupte corespund la fracţii molare de C şi B în acelaşi raport.

8.8. Diagrame de fază triunghiulare

Fracţiile molare ale celor trei componenţi dintr-un sistem ternar ($C = 3$) satisfac relaţia:

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

Această relaţie este automat satisfăcută de proprietăţile unui triunghi echilateral, întrucât suma distanţelor de la un punct din interiorul triunghiului trasate paralel cu laturile este egală cu lungimea laturii triunghiului (Fig. 8.34), care poate fi luată ca unitate de lungime.

Figura 8.34 arată cum se operează practic în această abordare. Latura AB corespunde la $x_C = 0$, şi tot aşa celelalte două laturi. Deci, fiecare din cele trei laturi corespunde la unul din cele trei sisteme binare (A, B), (B, C) şi (C, A). Un punct interior corespunde la un sistem în care sunt prezente toate cele trei substanţe. Punctul P, de exemplu, reprezintă $x_A = 0{,}50$, $x_B = 0{,}10$ şi $x_C = 0{,}40$.

Orice punct pe o linie ce uneşte un vârf de un punct de pe latura opusă (linia punctată din Fig. 8.34) reprezintă o compoziţie care se îmbogăţeşte progresiv în A pe măsură ce se apropie de vârful A, dar care are aceeaşi proporţie de B şi C. Prin urmare, dacă vrem să reprezentăm compoziţia variabilă a unui sistem când se adaugă A, se trasează o linie de la vârful A la punctul de pe BC, reprezentând sistemul binar iniţial. Orice sistem ternar format prin adăugare de A este deci situat într-un punct pe această linie.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Exemplul 8.4. *Marcarea punctelor pe o diagramă de fază ternară*

Să se marcheze următoarele puncte pe o diagramă de compoziţie triunghiulară:

(a) $x_A = 0{,}20$, $x_B = 0{,}80$, $x_C = 0$
(b) $x_A = 0{,}42$, $x_B = 0{,}26$, $x_C = 0{,}32$
(c) $x_A = 0{,}80$, $x_B = 0{,}10$, $x_C = 0{,}10$
(d) $x_A = 0{,}10$, $x_B = 0{,}20$, $x_C = 0{,}70$
(e) $x_A = 0{,}20$, $x_B = 0{,}40$, $x_C = 0{,}40$
(f) $x_A = 0{,}30$, $x_B = 0{,}60$, $x_C = 0{,}10$

Metoda. Fracţia molară x_A se măsoară în lungul unei laturi ce duce spre vârful A; la fel pentru x_B şi B; x_C rezultă de la sine (dar se poate verifica).

Rezolvare. Punctele sunt reprezentate în Fig. 8.35.

Comentariu. Constatăm că punctele (d), (e) şi (f) au $x_A/x_B = 0{,}50$ şi se situează pe o linie dreaptă, cum s-a explicat mai sus.

Exerciţiul E8.4. Să se reprezinte următoarele puncte:

(a') $x_A = 0{,}25$, $x_B = 0{,}25$, $x_C = 0{,}50$
(b') $x_A = 0{,}50$, $x_B = 0{,}25$, $x_C = 0{,}25$
(c') $x_A = 0{,}80$, $x_B = 0$, $x_C = 0{,}20$
(d') $x_A = 0{,}60$, $x_B = 0{,}25$, $x_C = 0{,}15$
(e') $x_A = 0{,}20$, $x_B = 0{,}75$, $x_C = 0{,}05$

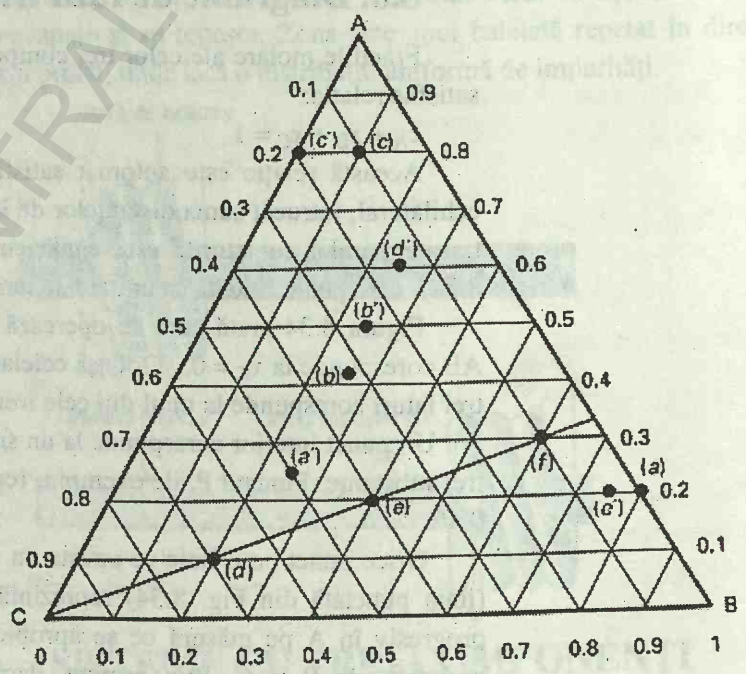


Fig. 8.35. Punctele cerute în exemplul 8.4 şi exerciţiul 8.4.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8.9. Lichide parţial miscibile

Apa şi acidul acetic sunt total miscibile şi la fel cloroformul şi acidul acetic. Apa şi cloroformul sunt parţial miscibile. Ce se întâmplă când sunt împreună toate trei ?

În Fig. 8.36 este prezentată diagrama de fază a acestui sistem ternar la presiunea şi temperatura camerei. Se observă că cele două perechi total miscibile formează regiuni monofazice şi că sistemul apă/cloroform (în lungul bazei triunghiului) are o regiune bifazică. Baza triunghiului corespunde la una din liniile orizontale dintr-o diagramă de fază cu doi componenţi. Liniile ce unesc regiunea bifazică sunt obţinute experimental prin determinarea compoziţiei celor două faze în echilibru, marcându-le pe diagramă şi unindu-le cu o linie dreaptă. Aceste segmente se numesc **conode**, iar curba de echilibru este o **curbă binodală.***

Sistemul monofazic se formează când se adaugă suficient acid acetic amestecului binar apă/cloroform. Acest efect este indicat urmărind linia a_1, a_4 din Fig. 8.36.

(1) La a_1. Sistemul constă din două faze şi cantităţile relative ale celor două faze pot fi citite în mod obişnuit (folosind regula pârghiei).
(2) $a_1 \rightarrow a_2$. Adăugarea de acid acetic aduce sistemul de-a lungul liniei care uneşte pe a_1 de vârful corespunzător acidului acetic. La a_2 soluţia are tot două faze, dar există mai multă apă în faza cu cloroform (a_2') şi mai mult cloroform în apă (a_2''), întrucât acidul favorizează solubilizarea lor reciprocă. Diagrama de fază arată că există mai mult acid acetic în faza bogată în apă decât în celelalte (a_2'' este mai apropiat de vârful acidului acetic decât a_2').
(3) $a_2 \rightarrow a_3$. La a_3 sunt prezente două faze, dar stratul bogat în cloroform este prezent doar în urme.
(4) $a_3 \rightarrow a_4$. Adăugarea suplimentară de acid aduce sistemul spre a_4, unde este prezentă o singură fază.

Exemplul 8.5. *Interpretarea unei diagrame de faze ternare* (1)

Se prepară un amestec format din cloroform ($x_C = 0{,}60$) şi apă ($x_W = 0{,}40$). Să se descrie transformările care au loc la adăugarea acidului acetic în amestec.

Metoda. Răspunsul se bazează pe Fig. 8.36. Proporţiile relative de cloroform şi apă rămân constante şi deci adăugarea de acid acetic (A) corespunde la deplasarea de-a lungul liniei ce uneşte punctul $x_C = 0{,}60$ de pe linia de bază opusă vârfului A cu vârful A. Această linie dă compoziţiile fazelor la intersecţiile cu curba de echilibru; regula fazelor dă proporţia dintre ele. Vom nota compoziţiile în ordinea (x_C, x_W, x_A).

* Nota trad.

BCU IAŞI / CENTRUL VECHI

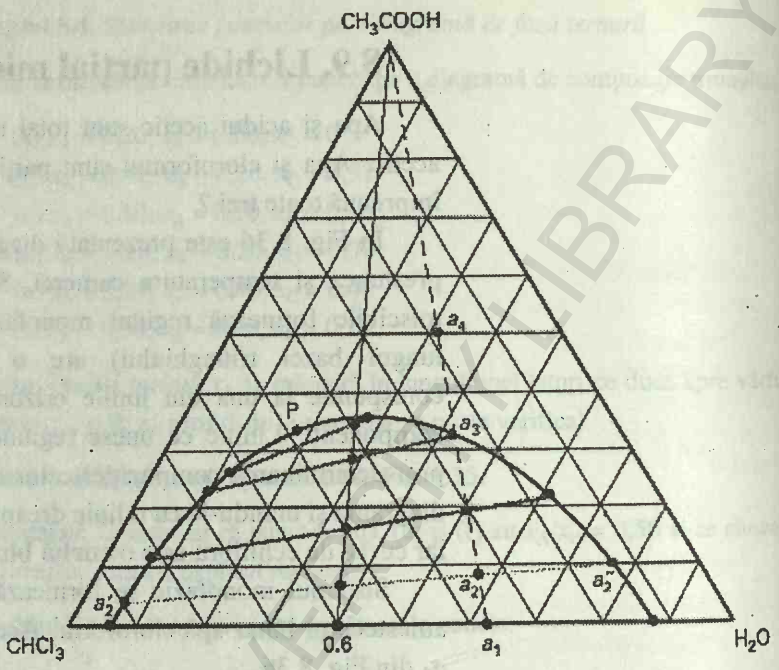


Fig. 8.36. Diagrama de fază, la temperatură şi presiune fixate, pentru sistemul tricomponent acid acetic, cloroform şi apă. Numai câteva linii de legătură s-au trasat în regiunea bifazică. Toate punctele în lungul liniei *a* corespund la acelaşi raport cloroform şi apă.

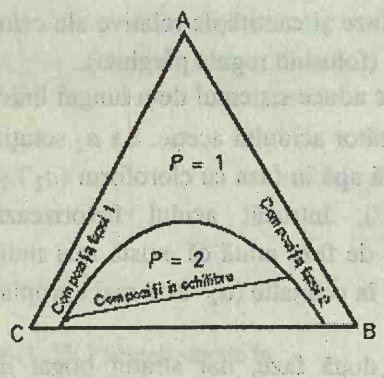


Fig. 8.37. Interpretarea diagramei de fază triunghiulare. Regiunea de sub linia curbă constă din două faze, iar compoziţiile celor două faze în echilibru sunt date de punctele de la capetele liniilor de legătură (determinate experimental).

Rezolvare. Compoziţia iniţială este (0,60; 0,40; 0). Acest punct este situat în regiunea bifazică, compoziţiile fazelor fiind (0,95; 0,05; 0) şi (0,12; 0,88; 0) cu proporţiile relative 1,3:1. Adăugarea de acid acetic aduce sistemul în lungul liniei până la vârful A. Când s-a adăugat suficient acid pentru a-i creşte fracţia molară la 0,18, compoziţia totală este (0,49; 0,33; 0,18), iar sistemul constă din două faze cu compoziţiile (0,82; 0,06; 0,12) şi (0,17; 0,60; 0,23) în proporţii aproape egale. Când fracţia molară a acidului acetic a ajuns la 0,37 sistemul constă dintr-o fază în urme de compoziţie (0,64; 0,11; 0,25) şi o fază majoritară cu compoziţia (0,35; 0,28; 0,37). Adăugarea în continuare a acidului acetic aduce sistemul în regiunea monofazică, unde rămâne până se ajunge la punctul corespunzator acidului acetic pur.

Exerciţiul E8.5. Aceeaşi întrebare pornind de la un amestec cu compoziţia (0,70; 0; 0,30) la care se adaugă apă.

Punctul P din Fig. 8.36 este un alt exemplu de **punct critic**. La acest punct compoziţiile celor două faze în echilibru devin identice. Interpretarea generală a unei diagrame de fază triunghiulară este rezumată în Fig. 8.37.

8.10. Rolul sărurilor adăugate

Prezenţa unui solut poate afecta solubilitatea celorlalte. **Efectul salin** constă în reducerea solubilităţii unui gaz (sau a altui neelectrolit) în apă, când se adaugă o sare. Poate exista şi un **efect salin** în care sistemul ternar este mai concentrat (în sensul că are mai puţină apă) decât în sistemul binar. O sare poate afecta şi solubilitatea altui electrolit, după cum se poate vedea la examinarea sistemului ternar constând din clorura de amoniu, sulfat de amoniu şi apă (Fig. 8.38).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

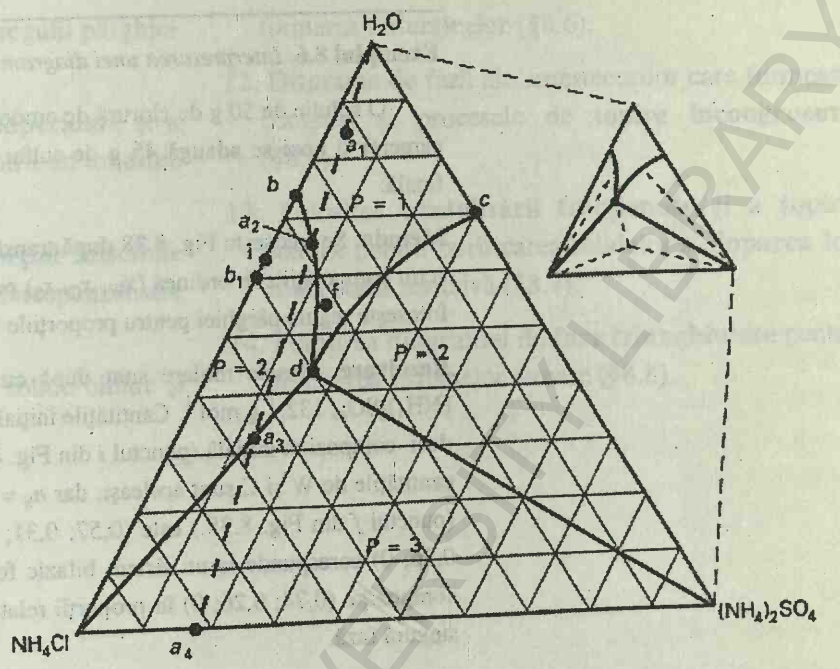


Fig. 8.38. Diagrama de fază, la temperatură şi presiune constante, pentru sistemul ternar $NH_4Cl/(NH_4)_2SO_4/H_2O$. Punctele *i* şi *f* sunt cele menţionate în exemplul 8.6. Toate liniile de legătură din cele două regiuni se termină la un vârf, iar liniile din regiunea trifazică se termină la cele trei colţuri ale suprafeţei triunghiulare, după cum se arată în schiţa alăturată.

Diagrama de faze are următoarea interpretare.

(1) *b*. Acest punct indică solubilitatea clorurii în apă, iar un amestec de compoziţie b_1 constă din clorură nedizolvată şi o soluţie saturată de compoziţie *b*.

(2) *c*. Acest punct indică analog, solubilitatea sulfatului.

(3) a_1. Acest punct corespunde la o singură fază; când apa se evaporă, compoziţia se deplasează în lungul liniei a_1a_2.

(4) $a_1 \rightarrow a_2$. La a_2 sistemul intră în regiunea bifazică şi o parte din clorura solidă cristalizează (toate liniile de legătură de pe acea curbă se termină la vârful corespunzător clorurii de amoniu pure). Lichidul devine mai bogat în sulfat, iar compoziţia sa se deplasează spre *d*.

(5) $a_2 \rightarrow a_3$. Când se îndepărtează suficientă apă pentru a obţine compoziţia totală a_3, compoziţia lichidului este *d*. La acest punct care este legat atât de vârful clorurii, cât şi de vârful sulfatului, sistemul constă din soluţia saturată în echilibru cu cele două solide.

Constatăm că acest punct, care corespunde la întâlnirea zonelor de solubilitate ale celor două solide, corespunde la o fracţie molară mai mică decât fiecare din sistemele binare *b* şi *c*. Aceasta înseamnă că cele două săruri formează o soluţie ternară mai concentrată decât fiecare din ele luate separat.

(6) $a_3 \rightarrow a_4$. Dacă se îndepărtează şi mai multă apă după ce sistemul a ajuns la *d*, cantitatea de soluţie scade, dar compoziţia sa rămâne constantă (la *d*, soluţie saturată).

Ambele solide au precipitat, sistemul are trei faze: fiecare punct din regiunea trifazică este legat de *d* şi cele două vârfuri solide.

(7) a_4. Toată apa s-a evaporat; sistemul este acum binar şi constă dintr-un amestec al celor două solide.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemplul 8.6. *Interpretarea unei diagrame de faze ternare* (2)

O soluţie de 50 g de clorură de amoniu în 30 g apă este preparată la temperatura camerei şi apoi se adaugă 45 g de sulfat de amoniu. Să se descrie starea iniţială şi finală.

Metoda. Se foloseşte Fig. 8.38 după transformarea compoziţiilor în fracţii molare. Se scriu compoziţiile în ordinea (x_W, x_C, x_S) pentru apă (W), clorură (C) şi sulfat (S) şi se foloseşte regula pârghiei pentru proporţiile fiecărei faze.

Rezolvare. Masele molare sunt după cum urmează: H_2O, 18,02; NH_4Cl, 53,49; $(NH_4)_2SO_4$, 132,1 g mol^{-1}. Cantităţile iniţiale sunt: n_W = 1,66 moli şi n_C = 0,93 moli şi deci compoziţia iniţială (punctul *i* din Fig. 8.38.) este (0,64; 0,36; 0). În starea finală, cantităţile de W şi C sunt aceleaşi, dar n_S = 0,34 moli. Prin urmare, compoziţia finală (punctul *f* din Fig. 8.38.) este (0,57; 0,31; 0,12). Din Fig. 8.38 se deduce că (0,64; 0,36; 0) corespunde la un sistem bifazic format din solidul C cu soluţia saturată de compoziţie (0,74; 0,26; 0) în proporţii relative 0,16:1. După adăugarea de S există o singură fază.

Exerciţiul E8.6. Să se descrie starea iniţială şi finală a unei soluţii cu compoziţia (0,80; 0; 0,20) şi (0,40; 0,50; 0,10).

Deşi diagramele de fază pot arăta complicat, ele redau simplu rezultatele stabilite experimental. Pentru a le interpreta este util de raţionat practic. Astfel, trebuie imaginate anumite procese, iar diagrama trebuie analizată ţinând seama de modul în care a fost construită iniţial: fazele apar şi dispar, sistemul fierbe şi îngheaţă, cantităţile relative ale diferitelor faze variază. Este de asemenea recomandabil să se concentreze atenţia asupra curbelor şi nu a suprafeţelor. Punctele de la capetele liniilor de legătură dau compoziţiile fazelor în echilibru. Distanţele punctelor de pe izoplete dau (prin regula pârghiei) cantităţile lor relative.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Definiţia termenilor de **fază, component şi varianţă** a unui sistem (§8.1).
2. Enunţarea **legii fazelor** (ec. 1) şi aplicarea sa la **diagrame de fază** în sisteme monocomponente.
3. Folosirea **analizei termice** pentru a determina curbele de echilibru (§8.2).
4. Deducerea legii fazelor din egalitatea potenţialelor chimice ale unui substanţe în toate fazele (§8.2).
5. Descrierea amestecurilor de lichide volatile prin **diagrame de presiuni de vapori** (§8.3) şi interpretarea lor cu ajutorul **regulii pârghiei** (ec. 7).
6. Construirea şi interpretarea **diagramelor temperatură - compoziţie** şi folosirea lor pentru descrierea distilării şi distilării fracţionate (§8.4).
7. Formarea **azeotropilor** şi consecinţele lor pentru distilare (8.4).
8. Descrierea **lichidelor parţial miscibile** prin

diagrame de fază (§8.5) şi folosirea regulii pârghiei pentru interpretarea lor.

9. Semnificaţia **temperaturii critice superioare** şi a **temperaturii critice inferioare** pentru un amestec binar de lichide (§8.5).
10. Descrierea **distilării lichidelor parţial miscibile** cu ajutorul diagramelor de fază corespunzătoare (§8.5).
11. Diagramele de fază ale sistemelor solide binare şi formarea **eutecticelor** (§8.6).
12. Diagrame de fază ale amestecurilor care formează compuşi şi procesele de **topire incongruentă** (§8.6).
13. Folosirea **cristalizării fracţionate** şi a **topirii zonare** pentru purificarea solidelor şi **doparea lor controlată** selectivă (§8.7).
14. Folosirea **diagramei de faze triunghiulare** pentru descrierea sistemelor ternare (§8.8).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9 ECHILIBRU CHIMIC

Reacţii chimice spontane
9.1. Minimul energiei Gibbs
9.2. Compoziţia reacţiilor la echilibru

Deplasarea echilibrului chimic
9.3. Influenţa presiunii asupra deplasării echilibrului
9.4. Influenţa temperaturii asupra deplasării echilibrului

Aplicaţii la sisteme reprezentative
9.5. Extracţia metalelor din oxizii lor
9.6. Acizi şi baze
9.7. Activitatea biologică - termodinamica ATP

Verificarea cunoştinţelor

Acest capitol dezvoltă conceptul de potenţial chimic şi arată modul în care poate fi folosit pentru explicarea compoziţiei de echilibru a reacţiilor chimice. Mai întâi vom considera o reacţie simplă în fază gazoasă şi se va arăta că energia sa Gibbs poate fi exprimată printr-o energie Gibbs de reacţie standard şi o funcţie de compoziţie. Aceasta reprezintă contribuţia amestecării reactanţilor şi produşilor. Expresia se dezvoltă apoi pentru a obţine o relaţie generală pentru energia Gibbs de reacţie la o compoziţie arbitrară. Compoziţia de echilibru corespunde minimului energiei Gibbs reprezentată în funcţie de avansarea reacţiei, iar prin localizarea acestui minim se va stabili relaţia dintre constanta de echilibru şi energia Gibbs de reacţie standard. Pe baza acestor cunoştinţe se vor putea calcula constantele de echilibru din tabele de date termodinamice.

Se va examina apoi deplasarea echilibrului chimic în diferite condiţii. O regulă deosebit de utilă este principiul lui Le Chatelier. Dar, formularea termodinamică a echilibrului ne permite să stabilim efectele cantitative la variaţia presiunii şi temperaturii.

În final, se vor aplica aceste cunoştinţe la tratarea a trei tipuri importante de echilibru. Unul se referă la posibilitatea utilizării carbonului ca agent reducător într-un proces industrial. Al doilea este rolul echilibrelor de transfer de proton în tratarea soluţiilor de acizi, baze şi săruri. Al treilea este destinat forţei motrice a reacţiilor de importanţă biochimică.

Reacţiile chimice evoluează spre un echilibru dinamic, în care sunt prezenţi atât reactanţi cât şi produşi, care însă nu mai au vreo tendinţă de a se modifica în continuare. În unele cazuri, concentraţia produşilor este cu mult mai mare decât concentraţia reactanţilor netransformaţi din amestecul de echilibru, astfel că, pentru scopuri practice, reacţia este considerată "completă". Cu toate acestea, în unele cazuri importante, amestecul de echilibru are concentraţii apreciabile atât de reactanţi cât şi de produşi. În acest capitol se va arăta modul în care se foloseşte termodinamica pentru a prevedea compoziţia de echilibru în orice condiţii.

În industrie este evident că este cu totul inutil să se construiască o instalaţie complicată dacă o reacţie globală are o tendinţă de a evolua într-o direcţie greşită sau nedorită. Ca o instalaţie să funcţioneze economic, trebuie

să ştim cum să maximizăm randamentele. Aceasta înseamnă oare o creştere sau o scădere de temperatură ori presiune? Termodinamica dă o reţetă foarte simplă pentru a decide ce trebuie făcut. Putem fi de asemenea interesaţi de modul în care sunt folosite alimentele în serii complicate de reacţii biochimice ce intervin în încălzirea corpului, puterea contracţiei musculare şi energizarea sistemului nervos. Unele reacţii (cum este oxidarea carbohidraţilor) sunt spontane şi pot fi cuplate cu altele, care se desfăşoară în direcţii nespontane, dar necesare (ca biosinteza proteinelor). Cu ajutorul termodinamicii putem selecta reacţiile de care avem nevoie să se desfăşoare şi putem calcula forţa motrice necesară ca aceste reacţii să se producă spontan. Un alt domeniu în care echilibrele sunt de mare importanţă este acela al reacţiilor acizilor şi bazelor, de care ne vom ocupa la sfârşitul capitolului.

Ca peste tot în termodinamică, trebuie să ţinem seama şi de posibilitatea ca factorii cinetici să deranjeze prevederile noastre. Termodinamica ne poate spune sensul proceselor spontane şi compoziţia de echilibru. Ea nu ne poate spune însă dacă există un drum posibil cinetic ca transformarea să aibă loc sau ca echilibrul să fie atins.

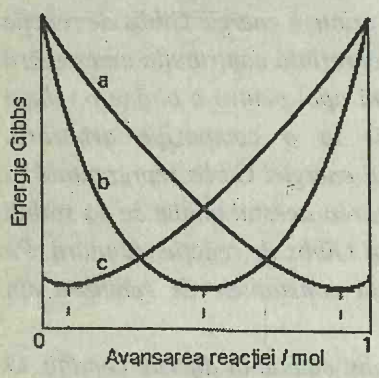


Fig. 9.1. Sensul transformării chimice spontane este spre minimul energiei Gibbs. Această figură arată trei posibilităţi: (a) echilibrul este aproape de produsul pur (reacţia se desfăşoară "total"), (b) echilibrul corespunde la prezenţa reactantului şi produsului în proporţii similare şi (c) echilibrul este în apropierea reactantului pur (reacţia nu are loc).

REACŢII CHIMICE SPONTANE

S-a arătat că sensul proceselor spontane la temperatură şi presiune constante este spre valori minime ale energiei Gibbs, *G*. Criteriul este absolut general, iar în acest capitol se va aplica la tratarea reacţiilor chimice. De exemplu, se va arăta că este posibil să se decidă dacă o reacţie este spontană prin calcularea energiei Gibbs a unui amestec la diferite compoziţii (Fig. 9.1) şi identificarea poziţiei de minim a graficului. Întrucât minimul lui *G* are loc la o compoziţie corespunzătoare echilibrului, se poate prevedea dacă reacţia se desfăşoară complet (ca în Fig. 9.1a), la o compoziţie intermediară (Fig. 9.1b) sau practic deloc (Fig. 9.1c).

9.1. Minimul energiei Gibbs

Începem cu echilibrul chimic cel mai simplu posibil: A $\rightleftharpoons$ B. Chiar dacă pare banal, există multe exemple de acest fel, ca izomerizarea pentanului la 2-metilbutan şi conversia L-alaninei la D-alanină.

Avansarea reacţiei

Presupunem că o cantitate infinitezimală $d\xi$ a lui A trece în B, atunci se poate scrie:

Variaţia cantităţii A: $dn_A = -d\xi$

Variaţia cantităţii B: $dn_B = +d\xi$

Avansarea reacţiei ξ este o mărime a desfăşurării reacţiei. Ea se poate alege astfel ca (pentru reacţia A $\rightarrow$ B) A pur să corespundă la $\xi = 0$, iar $\xi =$ mol înseamnă că s-a transformat 1 mol de A şi s-a format 1 mol de B.

În general, când reacţia avansează cu dξ, variaţia de compoziţie a amestecului de reacţie conduce la o variaţie a energiei Gibbs a sistemului. Variaţia dG poate fi exprimată prin potenţialele chimice (energiile Gibbs parţial molare) ale speciilor din amestec. La temperatură şi presiune constante:

$$dG = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B = -\mu_A\, d\xi + \mu_B\, d\xi$$

Această expresie poate fi rearanjată în:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \mu_B - \mu_A$$

Această ecuaţie redă panta graficului energiei Gibbs în funcţie de avansarea reacţiei.

Întrucât potenţialele chimice variază cu compoziţia, panta graficului G funcţie de ξ variază în timpul desfăşurării reacţiei. În plus, întrucât reacţia are loc în sensul scăderii lui G:

Dacă într-un stadiu $\mu_A > \mu_B$, atunci este spontană reacţia A → B
Dacă într-un stadiu $\mu_A < \mu_B$, atunci este spontană reacţia A ← B

Acest model este ilustrat în Fig. 9.2. Când $\mu_A = \mu_B$ panta graficului este zero. Această condiţie are loc la minimul curbei din Fig. 9.2. şi corespunde poziţiei de echilibru chimic:

Dacă la un anumit moment $\mu_A = \mu_B$, atunci reacţia este la echilibru şi niciuna din reacţiile A → B sau A ← B nu mai este spontană.

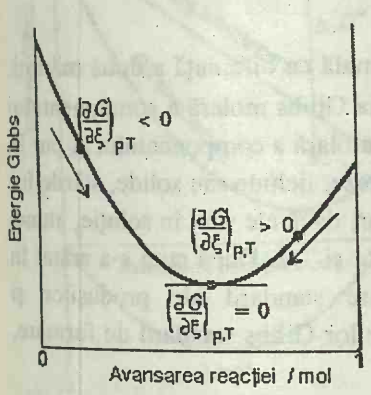


Fig. 9.2. În timp ce reacţia avansează (redat prin deplasarea de la stânga la dreapta în lungul axei orizontale) panta energiei Gibbs variază. Echilibrul corespunde la panta zero, la minimul curbei.

Energia Gibbs de reacţie

Energia Gibbs de reacţie $\Delta_r G$ pentru reacţia A → B reprezintă variaţia lui G când 1 mol de A formează 1 mol de B la o *compoziţie* fixată a amestecului de reacţie. Se poate imagina o variaţie a lui G, când reacţia are loc într-o cantitate mare de amestec, astfel încât consumarea a 1 mol de A şi producerea a 1 mol de B lasă compoziţia practic neschimbată. Mai precis, energia de reacţie Gibbs se defineşte ca panta graficului energiei Gibbs reprezentate în funcţie de avansarea reacţiei:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} \qquad (1)$$

Deşi semnul Δ semnifică de obicei o diferenţă de valori, în această definiţie formală (IUPAC) Δ_r semnifică o *derivată*, şi anume, panta lui G în funcţie de ξ. Relaţia dintre această definiţie formală şi interpretarea dată mai sus se poate evidenţia scriind ecuaţia (1) în forma $dG = \Delta_r G \times d\xi$. Atunci, dacă volumul amestecului de reacţie este foarte mare, astfel încât compoziţia sa este practic constantă când ξ creşte cu 1 mol, această ecuaţie se integrează la $\Delta G = \Delta_r G \times 1$ mol.

Se constată că pentru A → B, derivata din ec. 1 este egală cu diferenţa $\mu_B - \mu_A$ la o compoziţie specificată. Prin urmare:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$

Rezultă că se poate scrie condiţia de echilibru la temperatură şi presiune constantă astfel:

$\Delta_r G = 0$ (2)

Această ecuaţie stabileşte că panta graficului energiei Gibbs reprezentată în funcţie de avansarea reacţiei este zero când se formează produşi din reactanţi la compoziţia de echilibru a amestecului de reacţie.

Trebuie să fim atenţi pentru a face distincţia între energia Gibbs de reacţie, adică panta lui G la o compoziţie specificată şi energia Gibbs de reacţie molară standard $\Delta_r G^\theta$:

$\Delta_r G^\theta = \mu_B{}^\theta - \mu_A{}^\theta$

În acest caz, Δ_r are semnificaţia sa normală ca diferenţă a două mărimi, întrucât el desemnează diferenţa între energia Gibbs molară a componentului B pur în starea sa standard şi energia Gibbs molară a componentului A pur în starea sa standard (§4.9). Dacă A şi B sunt gaze, lichide sau solide, stările lor standard corespund substanţelor pure la 1 bar; dacă ele sunt în soluţie, atunci stările lor standard sunt cele descrise în §7.6. şi 7.7. După cum s-a arătat în §4.9, diferenţa în energiile Gibbs molare standard ale produşilor şi reactanţilor este egală cu diferenţa energiilor lor Gibbs standard de formare, şi în practică, se calculează $\Delta_r G^\theta$ din:

$\Delta_r G^\theta = \Delta_f G^\theta(B) - \Delta_f G^\theta(A)$

Reacţii exergonice şi endergonice

Energia Gibbs de reacţie, $\Delta_r G$, poate fi folosită pentru a rescrie condiţia pentru spontaneitatea unei reacţii:

Dacă la un moment $\Delta_r G < 0$, atunci este spontană reacţia $A \rightarrow B$
Dacă la un moment $\Delta_r G > 0$, atunci este spontană reacţia $A \leftarrow B$

Reacţiile pentru care $\Delta_r G < 0$ se numesc **exergonice** (din limba greacă însemnând producătoare de lucru). Numele semnifică faptul că, întrucât ele sunt spontane, pot fi folosite pentru desfăşurarea altor procese, ca alte reacţii sau pentru efectuarea unui lucru de neexpansiune. Reacţiile pentru care $\Delta_r G > 0$ se numesc **endergonice** (însemnând consumatoare de lucru). Ele sunt spontane în sens invers. Reacţiile la echilibru nu sunt spontane în nici un sens; ele nu sunt nici exergonice nici endergonice.

9.2. Compoziţia reacţiilor la echilibru

După cum s-a arătat, condiţia de echilibru poate fi exprimată prin potenţialele chimice ale reactanţilor şi produşilor. În capitolul 5 s-a arătat cum se exprimă potenţialele chimice în funcţie de concentraţii şi presiuni parţiale. În acest paragraf se arată cum se combină relaţiile pentru a prevedea compoziţia amestecului de reacţie la echilibru.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Echilibre în gaze perfecte

Considerăm mai întâi reacţia A → B şi presupunem că A şi B sunt gaze perfecte. Atunci, folosind ec. 5.17 pentru a exprima potenţialele chimice ale lui A şi B în funcţie de presiunile lor parţiale, se obţine:

$$\Delta_r G = \left(\mu_B^\theta + RT\ln\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)\right) - \left(\mu_A^\theta + RT\ln\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)\right) =$$

$$= \Delta_r G^\theta + RT\ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right)$$

Dacă raportul presiunilor parţiale se notează cu Q, se obţine:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT\ln Q, \text{ unde } Q = p_B/p_A \qquad (3)^o$$

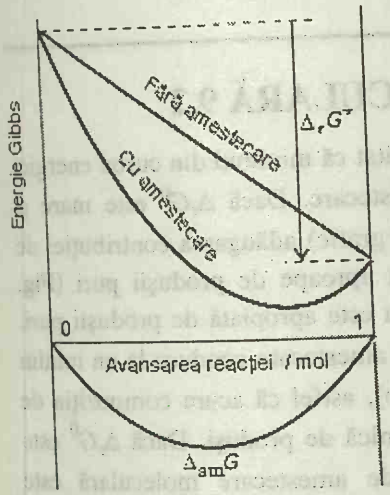


Fig. 9.3. Dacă nu se ţine seama de amestecarea reactanţilor şi produşilor, energia Gibbs variază liniar de la valoarea sa iniţială (reactanţi puri) la valoarea sa finală (produşi puri). Dar, la formarea produşilor există o contribuţie suplimentară la energia Gibbs, provenită de la amestecarea lor (curba inferioară). Însumarea celor două contribuţii conduce la un minim. Acest minim corespunde echilibrului sistemului.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 9.1

O imagine asupra originii ec. 3 se poate obţine analizând contribuţiile părţilor sale componente. Considerăm o reacţie ipotetică în care moleculele A se transformă în molecule de B fără să se amestece. Atunci, energia Gibbs a sistemului variază de la G^θ(A) la G^θ(B) în proporţia în care se formează B, iar panta graficului G în funcţie de avansarea reacţiei este constantă şi egală cu $\Delta_r G^\theta$ în toate etapele reacţiei (Fig. 9.3). În realitate, în timpul desfăşurării reacţiei, moleculele de B nou formate se amestecă cu moleculele de A rămase. Contribuţia unui proces de amestecare la variaţia energiei Gibbs (ec. 7.7) este:

$$\Delta_{am}G = nRT\,(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B)$$

Această expresie aduce o contribuţie în formă de U la variaţia totală a energiei Gibbs, iar însumarea acestui termen cu variaţia liniară provenită din schimbarea naturii lui A în B, conduce la un minim în grafic (Fig. 9.3). După cum se poate vedea din diagramă, acum există un minim de energie Gibbs, iar poziţia sa corespunde la compoziţia de echilibru a amestecului de reacţie. Este destul de uşor de verificat că panta graficului în orice punct este dată de ec. 3, cu termenul al doilea provenind din energia Gibbs de amestecare.

Sensul acestei discuţii este că, la nivel molecular, minimul curbei energiei Gibbs provine din energia Gibbs de amestecare a celor două gaze perfecte. Prin urmare, o contribuţie importantă la poziţia echilibrului chimic este amestecarea reactanţilor cu produşii în timpul formării acestora.

La echilibru $\Delta_r G = 0$. Raportul presiunilor parţiale la echilibru este notat cu K, iar ec. 3 devine:

$$0 = \Delta_r G^\theta + RT\ln K$$

care se rearanjează în forma:

$$RT\ln K = -\Delta_r G^\theta \qquad (4)$$

Această relaţie este un caz special al uneia din cele mai importante

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

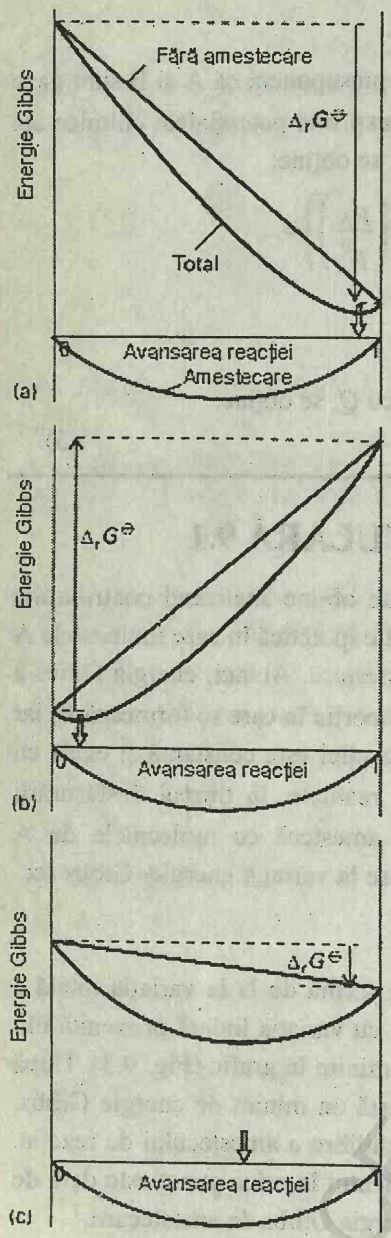


Fig. 9.4. Poziţia minimului (rezumată în Fig. 9.1) depinde de dimensiunile energiei Gibbs standard de reacţie. În fiecare caz arătat aici, variaţia observată în energia Gibbs este suma dintre $\Delta_r G^\theta$ şi aceeaşi contribuţie la amestecare. Poziţia minimului variază cu $\Delta_r G^\theta$ şi este indicată prin săgeţi: (a) $\Delta_r G^\theta$ negativ mare, (b) $\Delta_r G^\theta$ pozitiv mare, (c) $\Delta_r G^\theta$ negativ mic.

ecuaţii din termodinamica chimică: ea face legătura între tabelele de date termochimice, ca cele din secţiunea de date din volumul de *Probleme*, şi constanta de echilibru K, importantă chimic.

Din ec. (4) se observă că, dacă $\Delta_r G^\theta > 0$, $K < 1$ şi deci la echilibru, presiunea parţială a lui A depăşeşte pe aceea a lui B, ceea ce înseamnă că reactantul A este preponderent la echilibru. Dacă $\Delta_r G^\theta < 0$, $K > 1$ şi deci la echilibru presiunea parţială a lui B depăşeşte pe aceea a lui A. Acum produsul B este preponderent la echilibru.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 9.2

În *Interpretarea moleculară* 9.1 s-a arătat că minimul din curba energiei Gibbs provine din energia Gibbs de amestecare. Dacă $\Delta_r G^\theta$ este mare şi negativ (o pantă abruptă descrescătoare pe grafic) adăugarea contribuţiei de la amestecare conduce la un minim situat aproape de produşii puri (Fig. 9.4a); în consecinţă compoziţia de echilibru este apropiată de produşii puri. Dacă $\Delta_r G^\theta$ este mare şi pozitiv, termenul de amestecare conduce la un minim situat foarte aproape de reactanţi (Fig. 9.4b), astfel că acum compoziţia de echilibru corespunde numai la o cantitate mică de produşi. Dacă $\Delta_r G^\theta$ este apropiat de zero (Fig. 9.4c), termenul de amestecare moleculară este contribuţia dominantă şi el trece prin minim când sunt prezente cantităţi aproape egale de A şi B şi deci în astfel de cazuri, compoziţia de echilibru cuprinde cantităţi similare de A şi B prezente în sistem.

Cazul general al unei reacţii

Deducerea relaţiei dintre G şi constanta de echilibru a unei reacţii generale decurge similar. Vom dezvolta în paralel cazul special şi cazul general. În acest scop, se consideră reacţia:

$$2A + 3B \rightarrow C + 2D$$

Această ecuaţie chimică este un caz special al ecuaţiei generale:

$$0 = \sum_J \nu_J J$$

în care $\nu_A = -2$, $\nu_B = -3$, $\nu_C = +1$ şi $\nu_D = +2$.

Când reacţia avansează cu $d\xi$, cantităţile de reactanţi şi produşi variază astfel:

$$dn_A = -2d\xi \quad dn_B = -3d\xi \quad dn_C = +d\xi \quad dn_D = +2d\xi$$

În general: $dn_J = \nu_J d\xi$

Rezultă că variaţia energiei Gibbs la temperatură şi presiune constantă este:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D =$$
$$= (-2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D)d\xi$$

$$\textit{În general:} \quad dG = \left(\sum_J \nu_J \mu_J\right) d\xi$$

Prin urmare, energia de reacţie Gibbs, sau panta lui G când variază ξ, este:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = -2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D$$

$$\textit{În general:} \quad \Delta_r G = \sum_J \nu_J \mu_J$$

Potenţialele chimice pot fi exprimate prin activităţi folosind:

$$\mu_J = \mu_J^\theta + RT \ln a_J$$

unde a_J este interpretată ca o fugacitate dacă J este un gaz (şi anume, $a_J = f_J/p^\theta$), şi este uşor de dedus că:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q \tag{5}$$

unde energia Gibbs de reacţie molară standard este:

$$\Delta_r G^\theta = -2\mu_A{}^\theta - 3\mu_B{}^\theta + \mu_C{}^\theta + 2\mu_D{}^\theta$$

$$\textit{În general:} \quad \Delta_r G^\theta = \sum_J \nu_J \mu_J^\theta$$

iar Q este **câtul arbitrar de reacţie**:

$$Q = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}$$

Pentru a scrie expresia generală pentru Q este preferabil să se introducă simbolul Π care desemnează produs din ceea ce urmează (tot aşa cum Σ desemnează suma), şi se scrie:

$$\textit{În general:} \quad Q = \prod_J a_J^{\nu_J} \tag{6}$$

Această expresie arată că fiecare activitate (sau fugacitate, dacă specia este un gaz) creşte cu o putere egală cu coeficientul său stoichiometric, şi toţi aceşti factori se înmulţesc. Întrucât reactanţii au coeficienţi stoichiometrici negativi, ei apar automat la numitor când produsul se scrie explicit. Reamintim din tabelul 7.3 că, pentru solide şi lichide pure, activitatea este 1, şi deci astfel de substanţe nu aduc nici o contribuţie la Q, chiar dacă ele apar în ecuaţia chimică.

Exemplul 9.1. *Scrierea câtului arbitrar pentru o reacţie generală*

Să se folosească formula lui Q pentru a scrie câtul arbitrar în cazul reacţiei:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

Metoda. Abordarea cea mai simplă este să se scrie activităţile tuturor speciilor de produşi la numărător şi acelea ale speciilor reactante la numitor şi apoi se ridică fiecare activitate la o putere dată de coeficientul stoichiometric. Dar, pentru a reda mai complet conţinutul ec. 6, vom adopta un procedeu mai lung. Mai întâi scriem ecuaţia chimică în forma 0 = sumă pe toate speciile şi se identifică apoi coeficienţii

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

stoichiometrici. Se introduc aceste valori în ec. 6. În final se înlocuiesc activităţile speciilor în fază gazoasă prin fugacităţi, folosind $a_J = f_J/p^\theta$.

Rezolvare. Scriem ecuaţia în forma:

$$0 = 4NO(g) + 6H_2O(g) - 4NH_3(g) - 5O_2(g)$$

care ne permite să identificăm coeficienţii stoichiometrici ca:

$$\nu(NO) = +4 \quad \nu(H_2O) = +6 \quad \nu(NH_3) = -4 \quad \nu(O_2) = -5$$

şi atunci se scrie:

$$Q = \prod_J a_J^{\nu_J} = a(NO)^4 a(H_2O)^6 a(NH_3)^{-4} a(O_2)^{-5} =$$

$$= \frac{a(NO)^4 a(H_2O)^6}{a(NH_3)^4 a(O_2)^5}$$

Cum toate substanţele sunt gaze, activităţile se înlocuiesc prin fugacităţi şi se obţine:

$$Q = \frac{\left(\frac{f_{NO}}{p^\theta}\right)^4 \left(\frac{f_{H_2O}}{p^\theta}\right)^6}{\left(\frac{f_{NH_3}}{p^\theta}\right)^4 \left(\frac{f_{O_2}}{p^\theta}\right)^5} = \frac{f_{NO}^4 f_{H_2O}^6}{f_{NH_3}^4 f_{O_2}^5 p^\theta}$$

Comentariu. La presiune scăzută, se pot înlocui fugacităţile prin presiunile parţiale ale gazelor. Constatăm că, la fel ca pentru orice cât arbitrar de reacţie, Q din acest exemplu este adimensional (întrucât fugacităţile au dimensiuni de presiune).

Exerciţiul E9.1. Să se repete problema pentru reacţia:

$$2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2SO_2(g) + 2H_2O(g)$$

$$\left[Q = \frac{f_{SO_2}^2 f_{H_2O}^2 p^\theta}{f_{H_2S}^2 f_{O_2}^3} \right]$$

Să valorificăm acum în continuare ec. 5. La echilibru panta lui G este zero: $\Delta_r G = 0$. Atunci activităţile au valorile lor de echilibru şi se poate scrie:

$$\left(\frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}\right)_{echilibru} = K$$

În general:

$$\left(\prod_J a_J^{\nu_J}\right)_{echilibru} = K$$

De acum înainte nu se va mai scrie indicele "echilibru" explicit şi d context rezultă clar că:

Pentru K se folosesc valorile de echilibru
Pentru Q se folosesc valorile la un anumit stadiu al reacţiei

Punând $\Delta_r G = 0$ şi înlocuind pe Q cu K în ec. 5 se ajunge imediat la: (7

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\theta$$

cu

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$K = \prod_J a_J^{\nu_J} \qquad (7b)$$

O constantă de echilibru K, exprimată ca aici prin activităţi, se numeşte **constantă termodinamică de echilibru**, iar relaţia 7a este atunci o relaţie termodinamică exactă. Constatăm că, întrucât activităţile sunt numere adimensionale, constantele termodinamice de echilibru sunt şi ele adimensionale. În aplicaţii elementare, activităţile din ec. 7b sunt adesea înlocuite prin molalităţi sau concentraţii molare, iar fugacităţile prin presiuni parţiale. În fiecare caz, expresiile rezultate sunt doar aproximative. Aproximaţia este deosebit de severă pentru soluţii de electroliţi, întrucât coeficienţii lor de activitate diferă de 1 chiar şi în soluţii foarte diluate.

Pentru folosirea ec. 7, energia Gibbs de reacţie molară standard este evaluată în mod uzual din tabele de energii Gibbs standard de formare la temperatura reacţiei:

$$\Delta_r G^\theta = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\theta(J) \qquad (8)$$

Exemplul 9.2. *Calculul unei constante de echilibru*

Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacţia:

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

la 298 K şi să se arate cum depinde K de presiunile parţiale ale speciilor la echilibru, când presiunea totală este destul de mică pentru ca gazele să fie tratate ca perfecte.

Metoda. Abordarea sistematică implică identificarea coeficienţilor stoichiometrici (scriind ecuaţia chimică în forma 0 = sumă pe toate speciile) şi se calculează apoi energia Gibbs de reacţie molară standard din ec. 8, din care, folosind ec. 7a se trece la valoarea constantei de echilibru. Expresia pentru constanta de echilibru se obţine din ec. 7b şi, întrucât gazele se consideră perfecte, înlocuim fiecare fugacitate printr-o presiune parţială.

Rezolvare. Reacţia este:

$0 = 2NH_3(g) - N_2(g) - 3H_2(g)$

deci: $\nu(NH_3) = +2$, $\nu(N_2) = -1$ şi $\nu(H_2) = -3$. Prin urmare:

$$\Delta_r G^\theta = 2\Delta_f G^\theta(NH_3) - \Delta_f G^\theta(N_2) - 3\Delta_f G^\theta(H_2) =$$
$$= 2\Delta_f G^\theta(NH_3) = 2 \times (-16{,}5 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Atunci, întrucât $RT = 2{,}48$ kJ mol^{-1},

$$\ln K = -\frac{2 \times (-16{,}5 \text{kJ mol}^{-1})}{2{,}48 \text{kJ mol}^{-1}} = 13{,}3$$

De unde, $K = 6{,}0 \times 10^5$. Acest rezultat este exact. Constanta termodinamică de echilibru pentru reacţie este:

$$K = \frac{f_{NH_3}^2 p^{\theta 2}}{f_{N_2} f_{H_2}^3}$$

şi acest raport are exact valoarea deja calculată. Dar, la presiuni totale mici, când fugacităţile pot fi înlocuite cu presiunile parţiale, forma aproximativă a constantei de

echilibru este:

$$K = \frac{p_{NH_3}^2 p^{\theta 2}}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

Exerciţiul E9.2. Să se evalueze constanta de echilibru pentru reacţia $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ la 298 K. [0,15]

Exemplul 9.3. *Estimarea gradului de disociere la echilibru*

Energia Gibbs de reacţie standard pentru descompunerea $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ este 118,08 kJ mol^{-1} la 2300 K. Care este gradul de disociere al H_2O la 2257 K şi 1,00 bar ?

Metoda. Constanta de echilibru poate fi obţinută din energia Gibbs de reacţie standard, folosind ec. 7, deci trebuie legat gradul de disociere α de K şi să se găsească apoi valoarea sa numerică. Se procedează exprimând compoziţiile de echilibru prin α în funcţie de K. Întrucât energia Gibbs de reacţie standard este mare şi pozitivă, se poate anticipa că valoarea lui K va fi mai mică, şi deci că $\alpha << 1$, care permite să se facă aproximări pentru a se obţine valoarea sa numerică.

Rezolvare. Constanta de echilibru se obţine din ec. 7 în forma:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\theta}{RT} = -\frac{118{,}08 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8{,}3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (2300 \text{ K})} = -6{,}175$$

Rezultă pentru $K = 2{,}08 \times 10^{-3}$. Compoziţia de echilibru poate fi exprimată prin α pe baza următorului tabel:

	H_2O	H_2	O_2
Cantitatea	$(1-\alpha)n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$
Fracţie molară	$\frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$
Presiune parţială	$\frac{(1-\alpha)p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$

Constanta de echilibru este prin urmare:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{H_2}}{p^\theta}\right)\left(\frac{p_{O_2}}{p^\theta}\right)^{1/2}}{\left(\frac{p_{H_2O}}{p^\theta}\right)} = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{\sqrt{2}(1-\alpha)(1+\frac{1}{2}\alpha)^{1/2}(p^\theta)^{1/2}}$$

Acum se face aproximaţia că α poate fi neglijat faţă de 1 şi deci se obţine:

$$K = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}}\left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{1/2}$$

În condiţiile studiate, $p/p^\theta = 1{,}00$ şi deci:

$$\alpha \approx \left(\sqrt{2} \times K\right)^{2/3} = \left(\sqrt{2} \times 2{,}08 \times 10^{-3}\right)^{2/3} = 0{,}0205$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comentariu. Întotdeauna se verifică dacă aproximaţia este compatibilă cu răspunsul final. În acest caz $\alpha << 1$, în acord cu ipoteza iniţială.

Exerciţiul E9.3. Se dă valoarea pentru energia Gibbs standard de reacţie la 2000 K de +135,2 kJ mol^{-1} pentru aceeaşi reacţie. Se presupune că se trec vapori la 200 kPa printr-un tub încălzit la acea temperatură. Să se calculeze fracţia molară a O_2 prezent în curentul de gaz evacuat. [0,00222]

Relaţiile dintre constantele de echilibru practice şi termodinamice

Singura problemă rămasă este exprimarea constantei termodinamice de echilibru prin fracţiile molare x_J sau molalităţile m_J. Pentru aceasta avem nevoie să cunoaştem coeficienţii de activitate şi apoi să folosim: $a_J = \gamma_J x_J$ sau $\gamma_J m_J/m^\theta$ (reamintim că se pot alege coeficienţii de activitate în diferite stări de referinţă). De exemplu, în ultimul caz, pentru un echilibru de forma A + B $\rightleftharpoons$ C + D, unde toate cele patru specii sunt substanţe dizolvate, se scrie:

$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \times \frac{m_C m_D}{m_A m_B} = K_\gamma \times K_m \qquad (9)$$

Coeficienţii de activitate trebuie să fie evaluaţi la compziţia de echilibru a amestecului, care poate implica un calcul complicat, întrucât pot fi cunoscuţi numai dacă se cunoaşte deja compoziţia de echilibru. În aplicaţii elementare, ca şi pentru a începe un calcul iterativ de concentraţii într-un sistem real, se presupune frecvent că toţi coeficienţii de activitate sunt apropiaţi de unitate şi deci $K_\gamma = 1$. Atunci se obţine un rezultat folosit frecvent în chimie, conform căruia $K \approx K_m$, iar echilibrele se discută prin molalităţi (sau concentraţii molare). În capitolul 10 se va arăta cum se pot face estimări mai bune ale coeficienţilor de activitate pentru echilibre implicând ioni în soluţie.

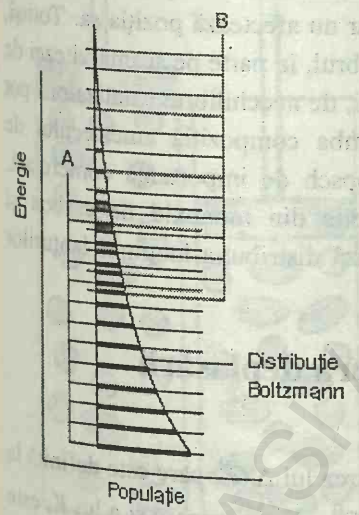


Fig. 9.5. Distribuţia Boltzmann a populaţiilor pe nivelele de energie ale celor două specii A şi B, cu densităţi similare de nivele de energie; reacţia A → B este endotermă în acest exemplu. Volumul populaţiei este asociat cu specia A, care este dominantă la echilibru.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 9.3

O privire mai profundă asupra originii şi semnificaţiei constantei de echilibru se poate obţine considerând distribuţia moleculelor pe stările disponibile ale unui sistem alcătuit din reactanţi şi produşi. Când atomii îşi shimbă partenerii, sistemul include aranjări în care sunt prezenţi atomi sub formă de reactanţi şi de produşi: aceste rearanjări au setul lor de caracterizări de nivele de energie, dar distribuţia Boltzmann nu distinge natura lor, ci doar energiile lor. Atomii se distribuie pe ambele seturi de nivele de energie, conform distribuţiei Boltzmann (Fig. 9.5). La o temperatură dată va exista o distribuţie specifică a populaţiilor şi deci, o compoziţie specifică a amestecului de reacţie.

Din Fig .9.5 se poate aprecia că, dacă reactanţii şi produşii au aranjări similare ale nivelelor de energie moleculare, atunci speciile dominante într-un

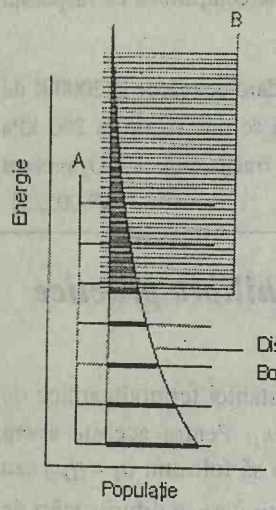


Fig. 9.6. Chiar dacă reacţia A → B este endotermă, densitatea nivelelor de energie în B este cu mult mai mare decât în A, astfel încât populaţia asociată cu B este mai mare decât aceea asociată cu A; deci B este dominant la echilibru.

amestec de reacţie la echilibru vor fi speciile cu setul mai jos de nivele de energie. Cu toate acestea, faptul că energia Gibbs există în această expresie este o indicaţie că şi entropia joacă un rol, la fel ca şi energia. Rolul său poate fi apreciat pe baza Fig. 9.6. Se observă că, deşi nivelele energetice ale lui B sunt situate mai sus decât ale lui A, în acest caz ele sunt la distanţe mult mai mici. Ca urmare, populaţia lor totală va fi considerabilă, iar B ar putea chiar să predomine în amestecul de reacţie la echilibru. Nivelele de energie apropiate se corelează cu o entropie mare, şi astfel, în acest caz efectele entropice predomină faţă de efectele energetice contrare. Această competiţie este reflectată în ec. 7a, după cum se poate constata clar folosind relaţia: $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T\Delta_r S^\theta$ şi scriind-o în forma:

$$K = e^{-(\Delta_r H^\theta / RT)+(\Delta_r S^\theta / R)}$$

Se constată că o entalpie de reacţie pozitivă conduce la scăderea constantei de echilibru (adică, se poate aştepta pentru o reacţie endotermă să aibă o compoziţie de echilibru care favorizează reactanţii). Dar, dacă există o entropie de reacţie pozitivă, atunci compoziţia de echilibru poate favoriza produşii, cu tot caracterul endoterm al reacţiei.

DEPLASAREA ECHILIBRULUI CHIMIC

Constanta de echilibru pentru o reacţie nu este afectată de prezenţa unui catalizator sau a unei enzime (care este un catalizator biologic): catalizatorul creşte viteza cu care este atins echilibrul, dar nu afectează poziţia sa. Totuşi, în reacţiile industriale rareori se atinge echilibrul, în parte pe seama vitezei de amestecare a reactanţilor, şi în aceste condiţii, de neechilibru, catalizatorii pot avea unele efecte neaşteptate şi pot schimba compoziţia amestecului de reacţie. De exemplu la sinteza Fischer-Tropsch de importanţă comercială, pentru obţinerea hidrocarburilor combustibile din monoxid de carbon şi hidrogen, alegerea catalizatorului influenţează distribuţia lungimii lanţurilor şi a maselor molare din produs.

9.3. Influenţa presiunii asupra deplasării echilibrului

Constanta de echilibru depinde de valoarea lui $\Delta_r G^\theta$, care este definită la o singură presiune, standard. Valoarea lui $\Delta_r G^\theta$, şi prin urmare şi a lui K, este independentă de presiunea la care se stabileşte echilibrul[1]. Această

[1] Aceasta nu este adevărat pentru reacţiile în soluţie pentru care

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_r V^\theta}{RT}$$

unde $\Delta_r V^\theta$ este volumul standard de reacţie, adică variaţia de volum între stările standard ale reactanţilor şi produşilor, care de obicei sunt mici. Pentru scopurile noastre, vom presupune că $\Delta_r V^\theta = 0$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

independenţă se poate exprima exact astfel:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_T = 0 \qquad (10)$$

Concluzia conform căreia K este independent de presiune nu înseamnă neapărat independenţa compoziţiei de echilibru de presiune. Totuşi, înainte de a analiza consecinţele presiunii, trebuie să facem distincţie între cele două moduri în care poate fi aplicată presiunea. Presiunea poate fi aplicată prin injectare de gaz inert în containerul de reacţie. Totuşi, atâta timp cât gazele sunt perfecte, adăugarea de gaz lasă neschimbate toate presiunile parţiale ale gazelor care reacţionează; presiunile parţiale ale gazelor perfecte sunt presiunile pe care le-ar exercita fiecare gaz dacă ar fi singur în container, iar prezenţa altui gaz nu are nici un efect. Pe de altă parte, adăugarea unui gaz inert lasă neschimbată concentraţia molară a gazelor iniţiale, în timp ce ele continuă să ocupe acelaşi volum. Rezultă că presurizarea prin adăugarea unui gaz inert nu are nici un efect asupra compoziţiei de echilibru a sistemului (atâta timp cât gazele sunt perfecte). Pe altă cale, presiunea sistemului poate fi crescută prin comprimare directă, limitând gazele să ocupe un volum mai mic. Acum presiunile parţiale sunt modificate: şi concetraţiile lor molare sunt modificate, întrucât volumul ocupat de gaze este mai mic.

Vom analiza acum rolul compresiei pentru a înţelege de ce variaţiile presiunilor parţiale pot fi compatibile cu rezultatul general exprimat de ec. 10, prin care constanta de echilibru este independentă de presiune. Compresia poate modifica presiunile parţiale individuale ale reactanţilor şi produşilor, astfel încât, deşi fiecare în parte se schimbă, raportul lor (aşa cum apare el în constanta de echilibru) rămâne acelaşi. Considerăm de exemplu, echilibrul între gaze perfecte $A \rightleftharpoons 2B$. pentru care constanta de echilibru este:

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^\theta}$$

Partea dreaptă a acestei expresii rămâne constantă numai dacă o creştere a lui p_A se compensează cu o creştere a *pătratului* lui p_B. Această creştere relativ bruscă a lui p_A comparativ cu p_B va avea loc numai dacă are loc deplasarea compoziţiei de echilibru în favoarea lui A pe seama lui B. Atunci numărul de molecule de A va creşte când volumul containerului scade şi presiunea sa parţială va creşte mai rapid decât se poate atribui la o variaţie doar de volum (Fig. 9.7).

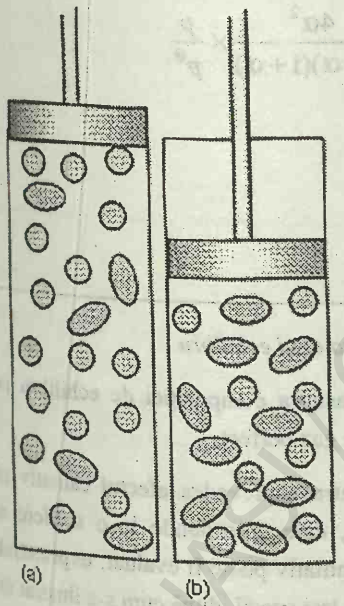


Fig. 9.7. Când un amestec de reacţie la echilibru se comprimă (de la *a* la *b*) reacţia răspunde prin reducerea numărului de molecule în fază gazoasă (în acest caz prin formarea de dimeri, reprezentaţi prin elipse).

Creşterea numărului de molecule de A şi scăderea corespunzătoare a numărului de molecule B produsă prin compresie este un caz special al principiului propus de chimistul francez Henri Le Chatelier (inventatorul şi a sudurii oxiacetilenice):

Principiul lui Le Chatelier. Un sistem la echilibru, supus unei perturbări, răspunde astfel încât să minimizeze efectul perturbării.

Acest principiu implică faptul că, dacă se comprimă un sistem la echilibru (prin reducerea volumului), reacţia se va deplasa pentru a micşora

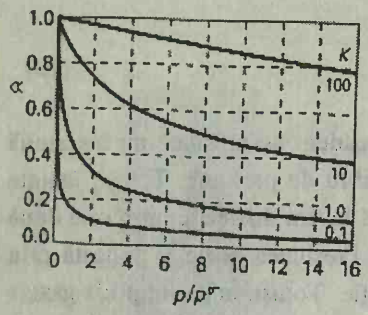


Fig. 9.8. Dependenţa de presiune a gradului de disociere α la echilibru, pentru o reacţie $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$ pentru diferite valori ale constantei de echilibru K. Valoarea $\alpha = 0$ corespunde componentului A pur, $\alpha = 1$ corespunde lui B pur.

creşterea de presiune. Aceasta se poate face prin reducerea numărului de particule în fază gazoasă, ceea ce implică o deplasare A ← 2B. Tratarea cantitativă a efectului compresiei conduce la concluzia că gradul de disociere a lui A în 2B este:

$$\alpha = \frac{1}{\left(1+\frac{4p}{Kp^\theta}\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad (11)$$

Această formulă arată că, chiar dacă valoarea lui K este independentă de presiune, cantităţile de A şi B depind de presiune (Fig. 9.8). Ea arată şi că, la creşterea presiunii, α scade, în concordanţă cu principiul Le Chatelier.

JUSTIFICARE

Presupunem că iniţial există o cantitate n de component A prezent (şi nu există B). La echilibru, cantitatea lui A este $(1 - \alpha)n$ şi cantitatea de B este $2\alpha n$. Rezultă că fracţiile molare la echilibru sunt:

$$x_A = \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n+2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \qquad x_B = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

Constanta de echilibru pentru reacţie este:

$$K = \frac{\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^2}{\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)} = \frac{\left(\frac{x_B p}{p^\theta}\right)^2}{\frac{x_A p}{p^\theta}} = \frac{x_B^2}{x_A} \times \frac{p}{p^\theta} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \times \frac{p}{p^\theta}$$

$$= \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times \frac{p}{p^\theta}$$

Această expresie se rearanjează în ecuaţia 11.

Exemplul 9.4. *Prevederea efectului presiunii asupra unui echilibru*

Să se prevadă efectul creşterii de presiune asupra compoziţiei de echilibru la sinteza amoniacului. Se presupune o comportare de gaz perfect.

Metoda. Se foloseşte principiul Le Chatelier pentru a prevedea efectul calitativ şi identificarea sensului de deplasare a echilibrului, care corespunde la o scădere a numărului de molecule în fază gazoasă. Efectul cantitativ poate fi evaluat, exprimând constanta de echilibru prin fracţiile molare ale celor trei specii, după cum s-a ilustrat în *Justificarea* precedentă.

Rezolvare. Reacţia în sensul direct este:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

numărul de molecule de gaz scade (de la 4 la 2). Principiul Le Chatelier atunci prevede că o creştere de presiune va favoriza formarea produsului. Pentru analiza cantitativă a efectului, se calculează:

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$$K=\frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^\theta}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^\theta}\right)\left(\frac{p_{H_2}}{p^\theta}\right)^3}=\frac{\left(\frac{x_{NH_3}p}{p^\theta}\right)^2}{\left(\frac{x_{N_2}p}{p^\theta}\right)\left(\frac{x_{H_2}p}{p^\theta}\right)^3}=\frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2}x_{H_2}^3}\times\left(\frac{p^\theta}{p}\right)^2$$

Adică:

$$K=K_x\left(\frac{p^\theta}{p}\right)^2 \qquad \text{unde} \quad K_x=\frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2}x_{H_2}^3}$$

Întrucât K este independent de presiune, K_x creşte de 100 de ori când presiunea creşte de 10 ori.

Comentariu. Sinteza Haber a amoniacului decurge la presiune mare pentru a se resimţi acest efect. În calcule precise este necesar să se bazeze raţionamentul pe independenţa de presiune a constantei termodinamice de echilibru şi prin urmare să se ţină seama de dependenţa de presiune a coeficienţilor de fugacitate când se discută K_x.

Exerciţiul E9.4. Să se prevadă efectul creşterii de 10 ori a presiunii asupra compoziţiei de echilibru a reacţiei $3N_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2HN_3(g)$

[K_x creşte de 100 de ori]

9.4. Influenţa temperaturii asupra deplasării echilibrului

Principiul Le Chatelier prevede că un sistem la echilibru tinde să se deplaseze în direcţia endotermă dacă creşte temperatura şi atunci energia se absoarbe sub formă de căldură. La fel, se poate aştepta ca echilibrul să se deplaseze în sensul reacţiei exoterme la coborârea temperaturii, întrucât atunci reducerea de temperatură se opune reacţiei. Aceste concluzii pot fi rezumate astfel:

Reacţii exoterme: creşterea temperaturii favorizează reactanţii
Reacţii endoterme: creşterea temperaturii favorizează produşii

Vom justifica acum aceste observaţii şi se vor exprima cantitativ aceste variaţii.

Ecuaţia van't Hoff

Ecuaţia van't Hoff este o expresie pentru panta graficului constantei de echilibru (practic, $\ln K$) reprezentat în funcţie de temperatură. Ea poate fi exprimată în două moduri:

$$\frac{d\ln K}{dT}=\frac{\Delta_r H^\theta}{RT^2} \qquad (12a)$$

$$\frac{d\ln K}{d(1/T)}=-\frac{\Delta_r H^\theta}{R} \qquad (12b)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

JUSTIFICARE

Din ec. 7a se ştie că:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\theta}{RT}$$

Derivând în funcţie de temperatură se obţine:

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^\theta}{T}\right)$$

Diferenţialele sunt totale întrucât K şi $\Delta_r G^\theta$ depind numai de temperatură, nu şi de presiune. În partea dreaptă se foloseşte ec. Gibbs-Helmholtz (ec. 5.11) în forma:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^\theta}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\theta}{T^2}$$

unde $\Delta_r H^\theta$ este entalpia standard de reacţie la temperatura T. Combinând cele două ecuaţii se obţine ecuaţia van't Hoff:

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\theta}{RT^2}$$

Forma a doua a ecuaţiei se obţine notând că:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}, \qquad \text{sau } \mathrm{d}T = -T^2\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Rezultă că:

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\theta}{R}$$

Prima formă a ecuaţiei van't Hoff arată că $\mathrm{d}\ln K/\mathrm{d}T < 0$ (şi prin urmare $\mathrm{d}K/\mathrm{d}T < 0$) pentru o reacţie exotermă în condiţii standard ($\Delta_r H^\theta < 0$). O pantă negativă înseamnă că $\ln K$, şi deci K, scade cu creşterea temperaturii. Prin urmare, după cum s-a prevăzut mai sus, în cazul unei reacţii exoterme, echilibrul se deplasează spre reactanţi. În cazul reacţiilor endoterme are loc deplasarea spre produşi.

O imagine asupra bazei termodinamice a acestei comportări se poate găsi în expresia $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, scrisă în forma $-\Delta_r G/T = -\Delta_r H/T + \Delta_r S$. Pentru reacţii exoterme, $-\Delta_r H/T$ corespunde la o variaţie pozitivă de entropie în mediul sistemului de reacţie şi reprezintă forţa motrice pentru formarea produşilor. La creşterea temperaturii, $-\Delta_r H/T$ scade, şi creşterea de entropie în mediu este o forţă motrice mai puţin potenţială; ca urmare, echilibrul este situat mai puţin spre dreapta. Când reacţia este endotermă, forţa motrice principală este creşterea entropiei sistemului de reacţie. Importanţa variaţiei nefavorabile de entropie a mediului este redusă dacă temperatura este crescută (întrucât atunci $\Delta_r H/T$ este mai mic), şi deci reacţia se poate deplasa

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

spre produşi.

INTERPRETARE MOLECULARĂ 9.4

Aranjarea generală a nivelelor de energie pentru o reacţie endotermă este arătată în Fig. 9.9a. La creşterea temperaturii, distribuţia Boltzmann se modifică, iar populaţiile se modifică aşa cum se indică şi corespund la o populaţie crescută a stărilor de energie mai mare, pe seama populaţiei stărilor de energie mai mică. Se vede că stările care provin din moleculele B, devin mai populate pe seama moleculelor A. Prin urmare, populaţia totală a stărilor B creşte, iar B devine predominant în amestecul de echilibru. Pe de altă parte, dacă reacţia este exotermă (Fig. 9.9b) atunci la creşterea temperaturii, creşte populaţia stărilor A pe seama stărilor B, şi astfel reactanţii devin predominanţi.

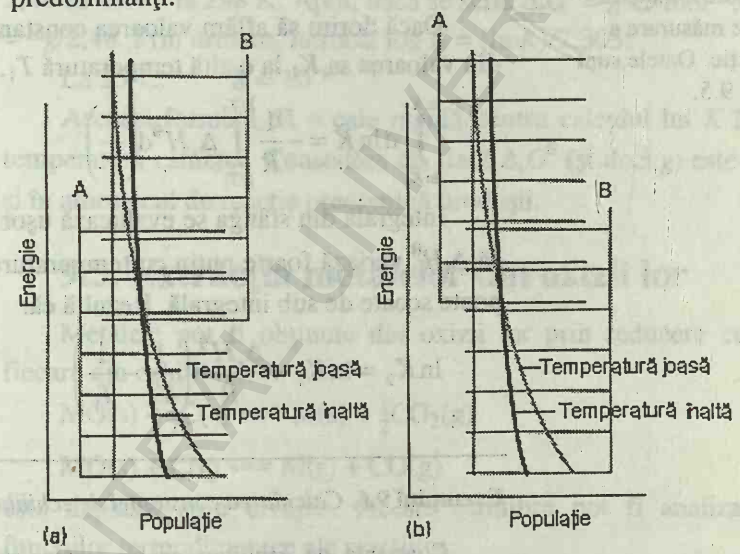


Fig. 9.9. Efectul temperaturii asupra unui echilibru chimic poate fi interpretat prin variaţia distribuţiei Boltzmann cu temperatura şi efectul acestei variaţii asupra populaţiei speciilor. (a) Într-o reacţie endotermă, populaţia lui B creşte pe seama lui A la creşterea temperaturii. (b) Într-o reacţie exotermă se întâmplă invers.

Exemplul 9.5. *Măsurarea entalpiei de reacţie*

Datele de mai jos prezintă variaţia cu temperatura a constantei de echilibru a reacţiei:

$$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + CO_2(g)$$

Să se calculeze entalpia standard a reacţiei de descompunere.

T/K	350	400	450	500
K	$3{,}98\times10^{-4}$	$1{,}41\times10^{-2}$	$1{,}86\times10^{-1}$	1,48

Metoda. Din ec. 12b rezultă că, dacă entalpia de reacţie este practic independentă de temperatură, o curbă $-\ln K$ în funcţie de $1/T$ ar trebui să fie o dreaptă cu panta $\Delta_r H^\ominus/R$.

Rezolvare. Construim următorul tabel:

T/K	350	400	450	500
$(10^3 K)/T$	2,86	2,50	2,22	2,00
$-\ln K$	7,83	4,26	1,68	−0,39

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

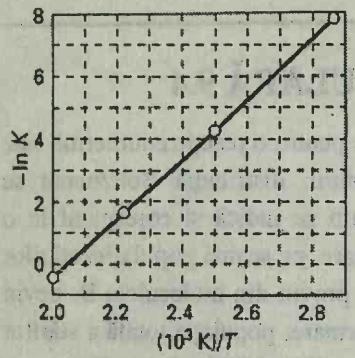


Fig. 9.10. Când se reprezintă $-\ln K$ funcţie de $1/T$, se aşteaptă să se obţină o dreaptă cu panta egală cu $\Delta_r H^\theta/R$. Aceasta este o metodă necalorimetrică de măsurare a entalpiilor de reacţie. Datele sunt cele din exemplul 9.5.

Aceste puncte sunt reprezentate în Fig. 9.10. Panta graficului este $+9{,}6\times10^3$, deci

$$\Delta_r H^\theta = (+9{,}6\times10^3\,\text{K}) \times R = +80\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Comentariu. Aceasta este o metodă necalorimetrică de determinare a $\Delta_r H^\theta$. Un inconvenient este că entalpia de reacţie depinde de temperatură şi atunci graficul nu mai este perfect liniar. Totuşi, în multe cazuri, dependenţa de temperatură este relativ mică şi atunci graficul este practic o dreaptă. În practică, metoda nu este foarte precisă, dar adesea este singura metodă disponibilă.

Exerciţiul E9.5. Constanta de echilibru a reacţiei $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ este $4{,}0\times10^{24}$ la 300 K, $2{,}5\times10^{10}$ la 500 K şi $3{,}0\times10^4$ la 700 K. Să se estimeze entalpia de reacţie standard la 500 K [$-200\ \text{kJ mol}^{-1}$]

Valoarea lui K la diferite temperaturi

Dacă dorim să aflăm valoarea constantei de echilibru la o temperatură T_2 din valoarea sa K_1 la o altă temperatură T_1, se integrează ec. 12b:

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} \mathrm{d}\ln K = -\frac{1}{R}\int_{1/T_1}^{1/T_2} \Delta_r H^\theta \mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Integrala din stânga se evaluează uşor la $\ln K_2 - \ln K_1$. Dacă se presupune că $\Delta_r H^\theta$ variază foarte puţin cu temperatura pe domeniul de interes, atunci se poate scoate de sub integrală. Rezultă că:

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_r H^\theta}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (13)$$

Exemplul 9.6. *Calcularea constantei de echilibru la o altă temperatură*

Constanta de echilibru pentru sinteza amoniacului la 298 K s-a calculat în exemplul 9.2. Să se calculeze valoarea sa la 500 K.

Metoda. Acest exemplu este o aplicare directă a ec. 13. Pentru folosirea acestei formule, avem nevoie de entalpia de reacţie molară standard, care se poate obţine din tabelul 2.12 din volumul de *Probleme*. Presupunem că această valoare este constantă pe tot domeniul de temperaturi.

Metoda. Entalpia molară standard de reacţie pentru:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

se obţine din tabelul 2.12:

$$\Delta_r H^\theta = 2\Delta_f H^\theta(NH_3) = -92{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Întrucât la 298 K, $K = 6{,}0\times10^5$ (pe care-l luăm drept K_1 din ec. 13), din ec. 13 rezultă că:

$$\ln K_2 = \ln(6{,}0\times10^5) - \frac{(-92{,}2\,\text{kJ mol}^{-1})}{8{,}3145\,\text{JK}^{-1}\,\text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{500\,\text{K}} - \frac{1}{298\,\text{K}}\right) = -1{,}73$$

Prin urmare $K_2 = 0{,}18$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comentariu. Constatăm scăderea considerabilă a valorii constantei de echilibru pentru această reacţie exotermă. Aceasta este în acord cu principiul Le Chatelier, dar nu a fost exprimată cantitativ.

Exerciţiul E9.6. Constanta de echilibru pentru $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ la 298 K a fost calculată în exerciţiul E9.2. Să se estimeze valoarea sa la 100°C. [15]

APLICAŢII LA SISTEME REPREZENTATIVE

În acest paragraf vom analiza unele concluzii care pot fi deduse din valorile constantelor de echilibru şi din ecuaţia $\Delta_r G^\theta = -RT\ln K$. Întrucât datele termodinamice sunt frecvent tabelate la 298 K, constantele de echilibru se calculează în multe cazuri la această temperatură. Este util de notat că RT = 2,48 kJ mol^{-1} la 298 K. Apoi, dacă se scrie $\Delta_r G^\theta = g$ kJ mol^{-1}, rezultă că ln $K = -g/2{,}48$. Prin urmare, întrucât log K = (ln K)/2,303:

La 25°C: $K = 10^{-g/5{,}71}$ (14)

Această formulă dă o cale rapidă pentru calculul lui K în apropiere de temperatura camerei. Constatăm că, dacă $\Delta_r G^\theta$ (şi deci g) este negativ, $K > 1$ şi în amestecul de reacţie predomină produşii.

9.5. Extracţia metalelor din oxizii lor

Metalele pot fi obţinute din oxizii lor prin reducere cu carbon, dacă fiecare din echilibrele:

$$MO(s) + \tfrac{1}{2}C(s) \rightleftharpoons M(s) + \tfrac{1}{2}CO_2(g)$$

$$MO(s) + C(s) \rightleftharpoons M(s) + CO(g)$$

este deplasat spre dreapta. Aceste echilibre pot fi analizate cu ajutorul funcţiilor termodinamice ale reacţiilor:

(i) $M(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow MO(s)$

(ii) $\tfrac{1}{2}C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow \tfrac{1}{2}CO_2(g)$

(iii) $C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$

(iv) $CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

Dependenţele de temperatură ale energiilor Gibbs standard pentru aceste reacţii depind de entropia de reacţie prin: $d\Delta_r G^\theta/dT = -\Delta_r S^\theta$. Întrucât în reacţia (iii) există o *creştere* netă a cantităţii de gaz, entropia standard de reacţie este mare şi pozitivă; prin urmare, $\Delta_r G^\theta$ scade brusc la creşterea temperaturii. În reacţia (iv) există o scădere netă similară în cantitatea de gaz şi deci $\Delta_r G^\theta$ creşte pronunţat cu creşterea temperaturii. În reacţia (ii) cantitatea de gaz este constantă şi deci variaţia de entropie este mică, iar $\Delta_r G^\theta$ variază foarte puţin cu temperatura. Aceste observaţii sunt prezentate în Fig. 9.11, numită şi **diagrama Ellingham** (observaţi că $\Delta_r G^\theta$ scade în sus!).

BCU IAŞI / CENTRUL DE VECHIME / LIBRARY

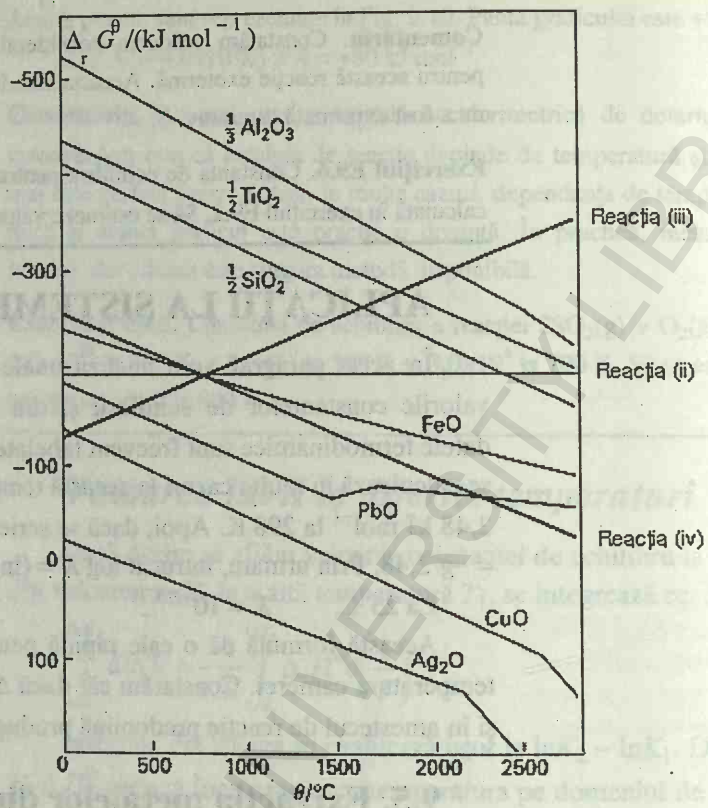


Fig. 9.11. O diagramă Ellingham pentru discutarea reducerii minereurilor metalice. Notăm că $\Delta_r G^\theta$ este cea mai negativă la capătul de sus al diagramei.

Energia Gibbs standard a reacţiei (i) indică afinitatea metalelor pentru oxigen. La temperatura camerei contribuţia entropiei de reacţie la $\Delta_r G^\theta$ este dominată de entalpia de reacţie şi deci ordinea creşterii lui $\Delta_r G^\theta$ este aceeaşi cu ordinea de creştere a $\Delta_r H^\theta$. Aceasta dă ordinea valorilor din stânga diagramei (Al_2O_3 este cel mai exoterm; Ag_2O este cel mai puţin exoterm). Entropia de reacţie standard este similară pentru toate metalele, întrucât în fiecare caz se elimină oxigen gazos şi se formează un oxid solid, compact. Ca urmare, dependenţa de temperatură a energiei Gibbs standard ar trebui să fie similară pentru toate metalele, după cum se constată prin pantele similare ale liniilor din diagramă. Modificările de la temperaturi mari corespund evaporării metalelor; modificări mai puţin pronunţate au loc la temperaturile de topire ale metalelor şi oxizilor.

Capacitatea de reducere a oxidului depinde de rezultatul competiţiei dintre carbon şi oxigenul legat de metal. Energiile Gibbs pentru reduceri pot fi exprimate prin energiile Gibbs standard pentru reacţiile (i) la (iv) de mai sus:

$$MO(s) + \tfrac{1}{2}C(s) \rightarrow M(s) + \tfrac{1}{2}CO_2(g) \qquad \Delta_r G^\theta = \Delta_r G^\theta(\text{ii}) - \Delta_r G^\theta(\text{i})$$

$$MO(s) + C(s) \rightarrow M(s) + CO(g) \qquad \Delta_r G^\theta = \Delta_r G^\theta(\text{iii}) - \Delta_r G^\theta(\text{i})$$

$$MO(s) + CO(g) \rightarrow M(s) + CO_2(g) \qquad \Delta_r G^\theta = \Delta_r G^\theta(\text{iv}) - \Delta_r G^\theta(\text{i})$$

Echilibrul este deplasat spre dreapta dacă $\Delta_r G^\theta < 0$. Aşa se întâmplă dacă linia pentru reacţia (i) este situată sub (este mai pozitivă decât) linia pentru una din reacţiile carbonului, de la (ii) la (iv).

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Spontaneitatea reducerii la orice temperatură poate fi prevăzută prin simpla examinare a diagramei: un oxid metalic este redus de oricare din reacţiile carbonului situată deasupra sa, întrucât reacţia globală are atunci $\Delta_r G^\theta < 0$. De exemplu, CuO poate fi redus la Cu la orice temperatură deasupra temperaturii camerei. Chiar în absenţa carbonului, Ag_2O se descompune când este încălzit peste 200°C, întrucât atunci energia Gibbs satndard pentru reacţia (i) devine pozitivă (şi deci reacţia inversă devine atunci spontană). Pe de altă parte, Al_2O_3 nu este redus de carbon decât la temperaturi de peste 2000°C.

9.6. Acizi şi baze

Unul din cele mai importante exemple de echilibru chimic este acela care are loc când în soluţie există acizi şi baze. Conform **clasificării Brønsted-Lowry**:

Un **acid** HA este un donor de protoni: $HA \rightarrow H^+ + A^-$

O **bază** B este un acceptor de protoni: $B + H^+ \rightarrow BH^+$

Acidul clorhidric, HCl, este un acid pentru că poate ceda un proton (adică, un ion H^+) altei molecule. Amoniacul, NH_3 este o bază, pentru că poate accepta un proton de la o altă moleculă şi devine NH_4^+. Aceste definiţii nu menţionează solventul (şi se aplică chiar dacă nu este prezent un solvent); dar, cel mai important mediu este soluţia apoasă, şi ne vom îndrepta atenţia către aceasta.

Echilibre acid-bază în apă

Un acid HA participă la următorul echilibru în apă:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

Ionul H_3O^+ sau protonul hidratat, se numeşte **ion hidroniu**, iar acceptorul de proton A^- se numeşte **baza conjugată** a acidului HA. Un exemplu de echilibru de ionizare a unui acid este acela stabilit când HF este prezent în apă:

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq)$$

Constanta de echilibru pentru reacţia de transfer de proton este:

$$K = \frac{a(H_3O^+)a(A^-)}{a(HA)a(H_2O)}$$

Totuşi, dacă ne limităm la soluţii diluate, activitatea apei este apropiată de 1 (valoarea pentru apa pură), iar echilibrul poate fi exprimat prin **constanta de aciditate**:

$$K_a = \frac{a(H_3O^+)a(A^-)}{a(HA)} \qquad (15)$$

Pentru o bază B în apă, echilibrul caracteristic de transfer de proton este:

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq)$$

Donorul de proton format când baza acceptă un proton şi devine HB^+ se

numeşte **acidul conjugat** bazei B. Un exemplu de bază în apă este NH_3:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Acidul conjugat al NH_3 este ionul de amoniu, NH_4^+. Întrucât HB^+ este un acid Brønsted, participă el însuşi la un echilibru de transfer de proton:

$$HB^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(aq)$$

Un exemplu este când ionii NH_4^+ sunt prezenţi în apă:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$$

Importanţa conceptului de specii conjugate este aceea că putem trata bazele în acelaşi fel cu acizii, atâta timp cât ne concentrăm atenţia asupra proprietăţilor acidului conjugat, HB^+(ex. pe NH_4^+ când este vorba de amoniac apos).

Forma generală a **echilibrului Brønsted** pentru reacţiile de transfer de protoni este:

$$Acid(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Bază(aq)$$

unde Acidul şi Baza sunt o pereche conjugată (ca HF şi F^- sau NH_4^+ şi NH_3). Forma generală a constantei de aciditate este:

$$K_a = \frac{a(H_3O^+)a(\text{Bază})}{a(\text{Acid})}$$

unde "Acid" poate fi o substanţă pe care o privim convenţional ca un acid (ca HF) sau acidul conjugat bazei (ca NH_4^+). În teoria Brønsted-Lowry, nu există nici o distincţie esenţială între acizi şi acizii conjugaţi sau între baze şi bazele conjugate: un acid este un acid, iar o bază este o bază. Valorile constantelor de aciditate variază într-un domeniu larg (ex. $K_a = 5{,}6\times10^{-10}$ pentru NH_4^+ şi 0,16 pentru HIO_3 la 298 K). De aceea este convenabil să fie tabelate ca logaritmii lor şi se introduce:

$$pK_a = -\log K_a \qquad (16)$$

În această notaţie, pK_a = 9,25 pentru NH_4^+ şi 0,80 pentru HIO_3. Este important de reţinut că, cu cât este mai mare pK_a al unui acid, cu atât este mai mic K_a al său şi deci puterea sa donoare de protoni apei este mai slabă. O listă de valori se dă în tabelul 9.1.

Vom vedea că folosirea lui pK_a în locul lui K_a simplifică înfăţişarea multor ecuaţii. Această simplificare provine din faptul că valoarea K_a a echilibrului de ionizare acid este legată de energia Gibbs a reacţiei de cedare de protoni prin:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_a = 2{,}303\, RT\times pK_a$$

Tabelul 9.1. Constante de aciditate în apă la 298 K

	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Acid acetic, CH_3COOH	4,75		
Ion amoniu, NH_4^+	9,25		
Acid carbonic, H_2CO_3	6,37	10,25	
Acid fosforic, H_3PO_4	2,12	7,21	12,67

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Deci când se lucrează cu valori pK_a, de fapt se lucrează cu valori $\Delta_r G^\theta$ mascate.

Autoprotoliză şi pH

Apa este **amfiprotică**, ceea ce înseamnă că poate acţiona atât ca acid cât şi ca bază:

$HF(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + F^-(aq)$

Acid Bază

$H_2O(l) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

Acid Bază

Un caz special al acestui caracter amfiprotic (amfoter) există chiar cu apa, pentru că o moleculă de H_2O poate acţiona ca acid prin cedarea unui proton unei alte molecule de H_2O, care acţionează ca o bază. Acesta este un exemplu de **echilibru de autoprotoliză**, când echilibrul de transfer al unui proton implică o singură substanţă:

$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$

Acid Bază

Constanta de echilibru a acestei reacţii, în aproximaţia că soluţia este atât de diluată încât activitatea apei poate fi luată 1, se numeşte **constanta de autoprotoliză** a apei:

$$K_w = a(H_3O^+)a(OH^-) \qquad pK_w = -\log K_w \tag{17}$$

La 25°C, $K_w = 1{,}008\times10^{-14}$ ($pK_w = 14{,}00$), indicând că foarte puţine molecule de apă sunt ionizate. Întrucât în apa pură, concentraţiile molare ale H_3O^+ şi OH^- sunt egale, se poate presupune că activităţile lor sunt egale[2]. Rezultă atunci că:

$$a(H_3O^+) = K_w^{1/2} = 1{,}004\times10^{-7} \qquad \text{la 298 K}$$

În soluţii foarte diluate, activitatea unei specii este aproximativ egală cu valoarea numerică a molalităţii sale (adică, $a = m/m^\theta$) şi valoarea numerică a concentraţiei sale molare. Întrucât activitatea este atât de mică, atâta timp cât nici un alt ion nu este prezent în soluţie, concentraţiile molare ale ionilor H_3O^+ şi OH^- în apa pură sunt fiecare de cca $1{,}0\times10^{-7}$ mol L^{-1}.

Activitatea ionului hidroniu joacă un rol central în multe procese şi mărimea sa poate varia pe un domeniu mai larg. De exemplu, în 1 M HCl(aq), $a(H_3O^+) = 0{,}81$, în apa pură este cca 10^{-7}, iar în 1 M NaOH(aq) este de cca 10^{-14}. Domeniul larg de valori este comprimat de **scara de pH**, în care:

$$pH = -\log a(H_3O^+) \tag{18a}$$

Trebuie notat că, cu cât este mai mare pH-ul unei soluţii, cu atât mai mică este activitatea ionilor hidroniu. Un pH poate fi negativ: aceasta poate corespunde unei activităţi mai mari decât 1. De exemplu, în 2,00 M HCl(aq), în care activitatea ionilor hidroniu este 2,02, pH = –0,31. Se va vedea că este

---

[2] Activităţile ionilor individuali şi distribuirea între ei a abaterilor de la idealitate vor fi clarificate când se vor analiza coeficienţii medii de activitate ionici, din §10.2.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

avantajos să se folosească şi **scala de pOH**, definită ca:

$$pOH = -\log a(OH^-) \qquad (18b)$$

Logaritmând expresia lui K_w şi schimbând semnul, se găseşte că pH-ul unei soluţii şi pOH-ul său sunt legate prin:

$$pK_w = pH + pOH \qquad (19)$$

Deci, dacă pH-ul unei soluţii creşte, pOH-ul trebuie să scadă pentru a păstra suma egală cu pK_w (care este 14,00 la 25°C). În apa pură pH = pOH (întrucât activităţile celor doi ioni sunt egale), şi deci la 298 K:

$$pH = \tfrac{1}{2} pK_w = 7{,}00$$

Prin urmare, pH = 7,00 corespunde neutralităţii la 298 K. (La temperatura sângelui, 37°C, când pK_w = 13,68, neutralitatea corespunde la pH = 6,84). Într-o soluţie apoasă acidă, $a(H_3O^+)$ este mai mare decât în apa pură şi deci pH < 7 la 25°C; în soluţii bazice, pH > 7 la 25°C.

Calcule de pH

În soluţii apoase foarte diluate:

$$a_J \approx m_J/m^\theta \approx [J]/(\text{mol L}^{-1})$$

unde [J] este concentraţia molară a speciilor J. În tratările simplificate, se poate face aproximarea prin înlocuirea activităţilor din constantele de aciditate prin valorile numerice ale concentraţiilor molare şi se scrie:

$$K_a \approx \frac{[H_3O^+][\text{Bază}]}{[\text{Acid}]}$$

unde [J] este subînţeles ca [J] /(mol L^{-1}). Această aproximaţie este indicată numai dacă toţi ionii sunt prezenţi în concentraţie mică, nu numai ionii de interes, întrucât (după cum se va arăta cantitativ în §10.2) toţi ionii contribuie la abaterile de la idealitate. Concentraţiile trebuie să fie foarte mici pentru ca aceste aproximaţii să fie permise; pentru o soluţie 10^{-3} M a unui electrolit 1:1 în apă la 25°C, coeficienţii de activitate sunt de cca 0,96 şi neglijarea lor introduce o eroare de până la 10% în calculul constantelor de echilibru. Când concentraţiile nu sunt suficient de mici pentru a fi folosite în aproximaţii, se pot găsi coeficienţii de activitate din tabele (sau se evaluează pe baza ecuaţiilor date în § 10.2).

Exemplul 9.7. *Calcularea pH-ului unui acid*

Să se calculeze pH-ul unei soluţii 0,20 M HCN(aq). Să se aproximeze coeficientul de activitate al HCN cu 1, dar să nu se facă o astfel de aproximare pentru ionii prezenţi în soluţie.

Metoda. Se recomandă ca întotdeauna să se înceapă prin scrierea ecuaţiei chimice pentru echilibru şi a expresiei pentru constanta de aciditate. Stoichiometria reacţiei şi ipoteza conform căreia coeficienţii de activitate ai cationilor şi anionilor sunt egali, ne conduce la egalarea activităţilor pentru H_3O^+ şi CN^-. Apoi, prin logaritmare, expresia se poate scrie în funcţie de pK_a şi pH.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR / LIBRARY

Rezolvare. Echilibrul analizat este:

$$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq) \qquad K_a = \frac{a(H_3O^+)a(CN^-)}{a(HCN)}$$

Activitatea moleculelor de HCN este aproximativ egală cu valoarea numerică a concentraţiei sale molare, deci se scrie $a(HCN) = [HCN]/(\text{mol L}^{-1})$. Activităţile celor două tipuri de ioni sunt egale şi deci: $a(CN^-) = a(H_3O^+)$ iar expresia pentru K_a se rearanjează la:

$$a(H_3O^+) = \left(K_a \times \frac{[HCN]}{\text{mol L}^{-1}}\right)^{1/2}$$

Aplicând logaritmul şi schimbând semnul, această expresie trece în:

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_a - \tfrac{1}{2}\log([HCN]/\text{mol L}^{-1}) = \tfrac{1}{2} \times 9{,}31 - \tfrac{1}{2}\log 0{,}20 = 5{,}0$$

Comentariu. Întrucât s-au făcut câteva aproximaţii, concluziile numerice nu au precizie mai mare de o zecime şi chiar această precizie poate fi supraevaluată. Aproximaţiile includ neglijarea coeficientului de activitate al HCN, ipoteza că activităţile H_3O^+ şi CN^- sunt egale şi neglijarea contribuţiei mici a ionilor hidroniu de la autoprotoliza apei.

Exerciţiul E9.7. Să se calculeze pH-ul soluţiei 0,10 M $NH_3(aq)$. (*Indicaţie.* Se tratează soluţia ţinând seama de ionizarea acidului NH_4^+). [11,1]

Acizi tari şi slabi

Un **acid tare** este un puternic donor de protoni, care este practic complet ionizat în soluţie:

$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$ practic complet

$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$ practic complet

Constanta de aciditate a unui acid tare este mai mare de 1 şi deci valoarea sa pK_a este negativă. Totuşi, pK_a pentru un acid tare este doar rareori măsurabil şi cel mai bine se tratează acidul ca fiind total ionizat în soluţii tipice. O **bază tare** este un puternic acceptor de protoni şi este practic complet protonată în soluţie. Un exemplu este ionul O^{2-}, care nu există în această formă în apă, întrucât este complet protonat:

$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2OH^-(aq)$ practic complet

Afirmaţia că o bază este puternică este echivalentă cu afirmaţia că acidul său conjugat este un foarte slab donor de protoni; deci constanta sa de aciditate este foarte mică. Astfel, OH^- este un donor extrem de slab de protoni (către H_2O).

Un **acid slab** este un acid Brønsted incomplet ionizat în soluţie şi, în particular, are $K_a < 1$ şi deci o valoare pK_a pozitivă. Exemplu, acidul acetic în apă:

$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$ $pK_a = 4{,}75$

Alt exemplu este ionul HSO_4^- în apă:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ $pK_a = 1{,}92$

Astfel, H_2SO_4 este un acid tare în apă, dar baza sa conjugată HSO_4^- este un acid slab. Întrucât pK_a al HSO_4^- este mai mic decât al CH_3COOH, rezultă că HSO_4^- este un acid slab mai puternic decât CH_3COOH în apă (în sensul că este mult mai ionizat într-o soluţie de aceeaşi concentraţie molară).

O **bază slabă** este o bază Brønsted numai parţial protonată. Un exemplu este NH_3 în apă:

$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

Faptul că NH_3 şi NH_4^+ coexistă în soluţie constituie dovada că NH_4^+ (şi în general, acidul conjugat oricărei baze slabe) este un acid slab. Pentru NH_4^+ în apă, de exemplu, $pK_a = 9{,}25$.

Exemplul 9.8. *Calcularea pH-ului unei soluţii*

Să se calculeze pH-ul unei soluţii 0,15 M $NH_4Cl(aq)$. Coeficientul de activitate al unui ion monovalent într-o soluţie a unui electrolit 1:1 de această concentraţie este de cca. 0,6.

Metoda. Cationul NH_4^+ este un acid slab, deci ne putem aştepta ca prezenţa sa să scadă pH-ul soluţiei. Ionul Cl^- este o bază prea slabă pentru a avea vreun efect asupra pH-ului. Pentru rezolvare, scriem ecuaţia chimică pentru ionizarea acidului slab (NH_4^+) şi o rearanjăm într-o expresie pentru $\log a(H_3O^+)$ folosind stoichiometria reacţiei. Întrucât NH_4^+ este un acid slab, se poate presupune că, în soluţie, concentraţia sa molară este practic neschimbată faţă de concentraţia sării.

Rezolvare. Echilibrul considerat este:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \qquad K_a = \frac{a(H_3O^+)a(NH_3)}{a(NH_4^+)}$$

Presupunând că ionii au aceiaşi coeficienţi de activitate, atunci ei se simplifică în expresia pentru K_a; se poate presupune de asemenea că pentru molecula de NH_3 neutră, coeficientul de activitate este apropiat de 1. Atunci,

$$K_a = \frac{m(H_3O^+)m(NH_3)}{m(NH_4^+)m^\theta}$$

O moleculă de NH_3 se produce pentru fiecare ion H_3O^+ format şi deci $m(NH_3) = m(H_3O^+)$. Prin urmare:

$$m(H_3O^+) = \{K_a \times m(NH_4^+)\, m^\theta\}^{1/2}$$

Ionul NH_4^+ este un astfel de acid slab încât molalitatea sa diferă nesemnificativ de molalitatea sării, iar molalitatea este numeric aproape aceeaşi cu concentraţia molară. Prin urmare, cu $K_a = 5{,}6\times10^{-10}$,

$$m(H_3O^+) = \{(5{,}6\times10^{-10})\times(0{,}15\ \text{mol kg}^{-1})\times(1\ \text{mol kg}^{-1})\}^{1/2} = 9{,}2\times10^{-6}\ \text{mol kg}^{-1}$$

Coeficientul de activitate pentru ionii dintr-o soluţie apoasă 0,15 M a unui electrolit 1:1 este 0,6 şi deci activitatea ionilor hidroniu din soluţie este:

$$a(H_3O^+) \approx 0{,}6 \times (9{,}2\times10^{-6}) = 6\times10^{-6}$$

Rezultă atunci că pH-ul soluţiei este 5,2.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comentariu. Nu s-a ţinut seama de ionii hidroniu care ar putea proveni din apă; după cum se va arăta mai jos, această contribuţie este de obicei neglijabilă, cu excepţia apei pure.

Exerciţiul E9.8. Să se calculeze pH-ul unei soluţii 0,15 M $NaCH_3CO_2(aq)$; coeficientul de activitate este cca 0,6. (*Indicaţie.* Se exprimă constanta de echilibru pentru reacţia: $CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$ prin K_a folosind $K = K_w/K_a$ şi se calculează iniţial pOH-ul). [8,9]

Distincţia între acizii şi bazele tari şi slabe este o ilustrare a diferitelor tipuri de comportări arătate în Fig. 9.1: acizii şi bazele puternice sunt acelea pentru care minimul energiei Gibbs a soluţiei este situat în apropiere de produşii ionizaţi; acizii şi bazele slabe sunt acelea pentru care minimul este situat în apropierea reactanţilor (neionizaţi).

Titrări acid-bază

O aplicaţie în care constantele de aciditate joacă un rol important este în titrările acid-bază, întrucât ele se folosesc pentru determinarea pH-ului care indică **punctul stoichiometric** (sau "punctul de echivalenţă"), adică stadiul la care o cantitate stoichiometrică dintr-un acid a fost adăugată soluţiei unei baze.

În titrarea unui acid tare cu o bază tare (sau invers), ionii prezenţi la punctul stoichiometric (cationii de la baza tare, ca Na^+ de la NaOH şi anionii de la acidul tare, ca Cl^- de la HCl) practic nu sunt afectaţi de pH. Soluţia este alcătuită din aceşti ioni, apă şi ionii H_3O^+ şi OH^- din autoprotoliza apei. Întrucât stoichiometria autoprotolizei asigură că pH = pOH, rezultă că, la punctul stoichiometric, pH = 7.

La punctul stoichiometric al titrării unui acid slab (cum este CH_3COOH) cu o bază tare (NaOH), soluţia de titrat a devenit o soluţie apoasă a unei sări a acidului slab cu baza tare (acetat de sodiu). La acest punct, soluţia conţine ionii CH_3COO^- şi Na^+ împreună cu ionii proveniţi din autoprotoliza apei. Prezenţa bazei Brønsted CH_3COO^- determină un pH mai mic de 7. La punctul stoichiometric al titrării unei baze slabe (ca NH_3) cu un acid tare (HCl) soluţia de titrat conţine sarea unui acid tare cu o bază slabă (clorura de amoniu) şi conţine şi ioni NH_4^+ şi Cl^-. Întrucât Cl^- este o bază Brønsted foarte slabă, iar NH_4^+ este un acid Brønsted slab (exemplul 9.8.), soluţia este acidă, iar pH-ul său este mai mic de 7.

Paragrafele următoare dezvoltă acest raţionament şi arată cum se poate prevedea pH-ul în orice moment al unei titrări acid-bază. Vom aborda aceasta în două etape. Mai întâi se va arăta cum se reprezintă o curbă completă de pH în timpul unei titrări, dar se obţin ecuaţii greoaie. De aceea, se vor indica o serie de aproximaţii, ca aceste ecuaţii să devină utile în practică.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Curba completă de pH

Presupunem că titrăm un volum V_A dintr-o soluţie a unui acid slab cu concentraţia molară A_0 (analitul) cu o soluţie a unei baze tari, MOH, de concentraţie molară B (titrantul). Când un volum V_B de titrant se adaugă analitului, volumul total de analit este $V = V_A + V_B$. În acest stadiu al titrării, concentraţia molară H a ionilor hidroniu este dată de soluţia ecuaţiei:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{(K_a + H)(K_w - H^2) + K_w A_0 H}{(K_a + H)(BH + H^2 - K_w)} \qquad (20)$$

Câteva din curbele obţinute folosind această formulă sunt arătate în Fig. 9.12.

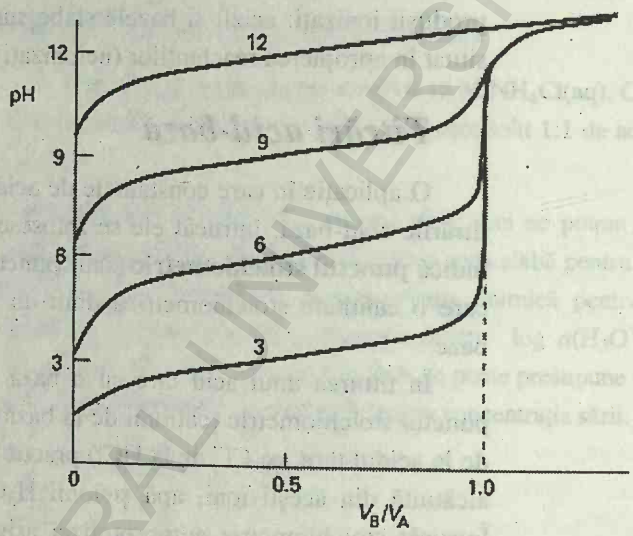


Fig. 9.12. Variaţia pH-ului în timpul titrării unui acid slab cu o bază tare, pentru diferite valori pK_a.

JUSTIFICARE

Întrucât soluţia este neutră electric în orice stadiu, atunci în orice moment:

$$[M^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Se ştie de asemenea că numărul total de grupe A (ca HA şi A^-) este constant şi egal cu $A_0 \times V_A$. Totuşi, concentraţia lor variază, întrucât volumul de soluţie variază. Prin urmare, în orice moment:

$$[HA] + [A^-] = A \qquad \text{cu} \quad A = \frac{A_0 V_A}{V_A + V_B}$$

Concentraţia molară a cationilor M^+ variază de asemenea, întrucât cantitatea adăugată la orice moment este $B \times V_B$, iar volumul total de soluţie este $V_A + V_B$. Prin urmare, în orice moment:

$$[M^+] = S \qquad \text{cu} \quad S = \frac{BV_B}{V_A + V_B}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cantitatea S notează concentraţia curentă de sare, care este produsul de reacţie. În orice moment al titrării ştim că [HA] şi [A^-] sunt legate prin:

$$K_a = \frac{a(H_3O^+)a(A^-)}{a(HA)} \approx \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

În plus, concentraţiile molare ale [H_3O^+] şi [OH^-] sunt legate prin constanta de autoprotoliză:

$$K_w = a(H_3O^+)a(OH^-) \approx [H_3O^+][OH^-]$$

Se combină acum toate aceste relaţii. Conservarea grupelor A poate fi exprimată numai prin [A^-], folosind constanta de aciditate:

$$[A^-] = \frac{AK_a}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{AK_a}{K_a + H}$$

Apoi, se exprimă condiţia de neutralitate electrică doar prin [H_3O^+], pentru că avem expresii pentru [M^+] în funcţie de volumul de bază adăugat, pentru [A^-] în funcţie de H = [H_3O^+] şi pentru {[OH^-] în funcţie de K_w. Condiţia devine:

$$H + \frac{BV_B}{V_A + V_B} = \frac{A_0 V_A K_a}{(V_A + V_B)(K_a + H)} + \frac{K_w}{H}$$

Aceasta este o ecuaţie a lui H în funcţie de volumul de bază adăugat. Din nefericire este o ecuaţie cubică în H, care este dificil de rezolvat. Totuşi, ea poate fi rearanjată în ec. 20 sub formă de V_B ca funcţie de H, care ne permite să găsim volumul de bază necesar pentru realizarea oricărui pH.

Deşi ec. 20 este foarte generală, şi poate fi folosită pentru găsirea relaţiei dintre pH şi volumul de bază adăugat în diferite stadii ale unei titrări, ea este destul de complicată şi, fără un calculator, este dificil de folosit. De aceea vom căuta să identificăm trăsăturile principale ale curbei, făcând o serie de aproximaţii.

pH-ul în cursul unei titrări a unui acid slab cu o bază tare

Aproximaţiile pe care le vom face se bazează pe faptul că acidul este slab şi prin urmare HA este în cantitate mai mare decât orice ion A^- din soluţie. Prin urmare, când este prezent HA, el furnizează ioni hidroniu, care depăşesc cu mult pe cei proveniţi din autoprotoliza apei. În final, când este prezentă bază în exces, ionii OH^- pe care-i furnizează depăşesc pe cei ce provin din autoprotoliza apei.

Exemplul 9.9. *Estimarea pH-ului la începutul unei titrări*

Să se estimeze pH-ul unei soluţii a unui acid slab de concentraţie A_0. Care este pH-ul unei soluţii de 0,010 M HClO(aq) ?

Metoda. Putem proceda ca în exemplul 9.7. Se folosesc aproximaţiile: acidul este

BCU IASI / CENTRALA

prezent în majoritate ca molecule HA (întrucât este slab), coeficientul de activitate al HA este 1 şi orice ioni H_3O^+ produşi prin disocierea acidului sunt mult mai numeroşi decât cei produşi prin autoprotoliza apei.

Rezolvare. Primele două aproximaţii ne permit să scriem $a(\mathrm{HA}) \approx [\mathrm{HA}] \approx A_0$. Se poate de asemenea scrie: $a(\mathrm{A}^-) \approx a(\mathrm{H_3O^+})$, întrucât HA este singura sursă impor-tantă din ambii ioni şi coeficienţii lor de activitate sunt egali. Deci,

$$K_a = \frac{a(\mathrm{H_3O^+})a(\mathrm{A^-})}{a(\mathrm{HA})} \approx \frac{a(\mathrm{H_3O^+})^2}{A_0}$$

Această expresie se poate rearanja în:

$$a(\mathrm{H_3O^+}) = (K_a A_0)^{1/2}$$

şi deci la:

$$\mathrm{pH} = \tfrac{1}{2}\,\mathrm{p}K_a - \tfrac{1}{2}\log A_0 \qquad (21)$$

Din tabelul 9.1, pentru HClO, $\mathrm{p}K_a = 7{,}43$ şi deci:

$$\mathrm{pH} = \tfrac{1}{2}\times 7{,}43 - \tfrac{1}{2}\log 0{,}010 = 4{,}7$$

Exerciţiul E9.9. Să se găsească o expresie pentru pH–ul unei baze slabe de concentraţie B_0 şi să se calculeze pH-ul unei soluţii 0,010 M NH_3(aq). (*Indicaţie.* Vezi observaţia din exerciţiul E.9.8.) [$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\mathrm{p}K_a + \frac{1}{2}\mathrm{p}K_w + \frac{1}{2}\log B_0$; pH = 10,6]

După adăugarea unei cantităţi de bază (dar înainte de atingerea punctului stoichiometric), concentraţia ionilor A^- provine aproape în întregime din sarea prezentă, întrucât acidul slab furnizează doar puţini ioni A^-. Prin urmare $[A^-] \approx S$. Numărul de molecule HA care rămân este numărul iniţial A_0V_A, mai puţin numărul de molecule HA convertite în sare prin adăugare de bază, deci concentraţia molară a lui HA este $A' = A - S$. Acest calcul neglijează pierderea mică suplimentară de HA ca urmare a ionizării sale în soluţie. Deci:

$$K_a = \frac{a(\mathrm{H_3O^+})a(\mathrm{A^-})}{a(\mathrm{HA})} \approx \frac{a(\mathrm{H_3O^+})S}{A'}$$

Deducerea a fost făcută pe baza aproximării coeficientului de activitate al ionilor A^- cu 1. Rezultă că:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a - \log\left(\frac{A'}{S}\right) \qquad (22a)$$

Această expresie se numeşte **ecuaţia Henderson-Hasselbalch.** Forma generală a acestei ecuaţii, după ce s-a precizat că A' este concentraţia de acid în soluţie şi S concentraţia de bază, este:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a - \log\left(\frac{[\mathrm{Acid}]}{[\mathrm{Bază}]}\right) \qquad (22b)$$

Când concentraţiile molare de acid şi de sare sunt egale:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a, \quad \text{pentru } S = A' \qquad (23)$$

Deci $\mathrm{p}K_a$ al acidului poate fi măsurat direct din pH-ul amestecului. Practic, se procedează la înregistrarea pH-ului în timpul titrării şi se

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

precizează valoarea pH-ului la semiînălţime, corespunzător punctului stoichiometric.

La punctul de echivalenţă ionii H_3O^+ din soluţie provin din influenţa ionilor OH^- asupra echilibrului de autoprotoliză, iar ionii OH^- sunt produşi de echilibrul Brønsted:

$$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$$

$$K = \frac{a(HA)a(OH^-)}{a(A^-)} \approx \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Exemplul 9.10. *Calcularea pH-ului la punctul stoichiometric*

Să se stabilească o expresie aproximativă pentru pH la punctul stoichiometric al titrării unui acid slab cu o bază tare. Să se calculeze valoarea sa pentru titrarea a 25,00 mL de soluţie 0,100 M HClO(aq) cu 0,100 M NaOH(aq).

Metoda. Trebuie să identificăm aproximaţiile corespunzătoare când soluţia este doar de sare, şi practic sunt prezenţi numai ionii M^+ şi A^-. Întrucât în acest fel se formează doar o cantitate mică de HA, concentraţia de ioni A^- este aproape exact egală cu aceea de sare şi se poate scrie $[A^-] \approx S$. Numărul de ioni OH^- care provin din echilibrul Brønsted scris mai sus depăşeşte cu mult pe cel produs din autoprotoliză şi deci $[HA] \approx [OH^-]$. Constanta de echilibru pentru protoliza bazei poate fi exprimată prin constanta de aciditate a acidului conjugat HA, folosind constanta de autoprotoliză a apei.

Rezolvare. Din expresia pentru constanta de echilibru rezultă că:

$$K \approx \frac{[OH^-]^2}{S}, \qquad \text{deci } [OH^-] \approx (SK)^{\frac{1}{2}}$$

Apoi, notăm că:

$$K = \frac{a(HA)a(OH^-)}{a(A^-)} = \frac{a(HA)a(OH^-)a(H_3O^+)}{a(A^-)a(H_3O^+)} = \frac{K_w}{K_a}$$

Prin urmare,

$$[OH^-] \approx \left(\frac{SK_w}{K_a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Deci, aplicând în ambele părţi logaritmul cu semn schimbat:

$$pOH = \tfrac{1}{2}pK_w - \tfrac{1}{2}pK_a - \tfrac{1}{2}\log S$$

În final, întrucât $pH = pK_w - pOH$, rezultă că:

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_a + \tfrac{1}{2}pK_w + \tfrac{1}{2}\log S \qquad (24)$$

La punctul stoichiometric al titrării descrise, concentraţia de NaClO este 0,050 mol L^{-1} (întrucât volumul de soluţie a crescut de la 25,00 mL la 50,00 mL), şi deci:

$$pH = \tfrac{1}{2}\times 7{,}43 + \tfrac{1}{2}\times 14{,}00 + \tfrac{1}{2}\log 0{,}050 = 10{,}1$$

Exerciţiul E9.10. Să se arate că pH-ul la punctul stoichiometric al titrării unui acid tare cu o bază slabă este dat de:

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_a - \tfrac{1}{2}\log S \qquad (25)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde pK_a este constanta de aciditate a acidului conjugat al bazei slabe. Să se calculeze pH-ul la punctul stoichiometric la titrarea a 25,00 mL de 0,200 M NH_3(aq) cu o soluţie 0,300 M HCl(aq). [5,1]

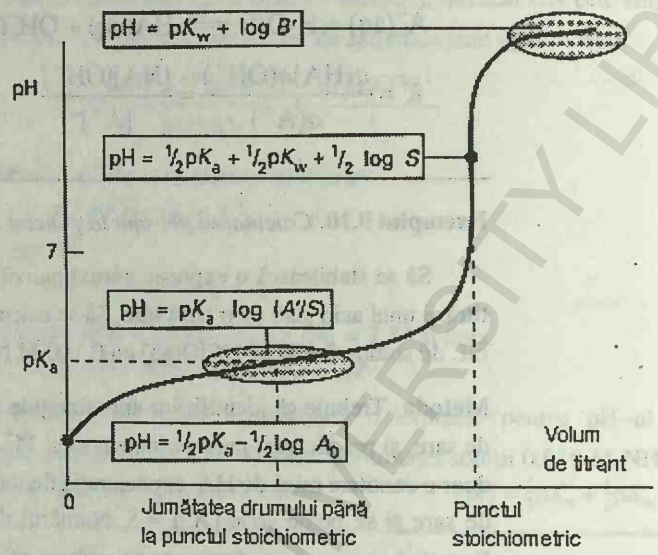


Fig. 9.13. Regiunile curbei de pH pentru titrarea unui acid slab cu o bază tare şi ecuaţiile folosite în diferite regiuni.

Când se adaugă bază în exces astfel că titrarea a depăşit punctul stoichiometric, pH-ul este determinat de excesul de bază prezent. Atunci:

$$[H_3O^+] \approx \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Dacă se scrie concentraţia molară a bazei în exces ca B', această expresie poate fi scrisă:

$$pH = pK_w + \log B' \qquad (26)$$

În această expresie, ca şi în toate expresiile precedente, concentraţiile molare trebuie să ţină seama de variaţia de volum care are loc când titrantul se adaugă analitului.

Forma generală a curbei de pH pe tot domeniul de titrare este ilustrată în Fig. 9.13. pH-ul creşte lent de la valoarea dată de formula pentru "acidul slab singur" (ec. 21), urmată de valorile date de ecuaţia Henderson-Hassellbalch (ec. 22) până în apropierea punctului de echivalenţă. El variază rapid până la şi prin valoarea dată de formula "numai sare" (ec. 24). pH-ul urcă apoi mai puţin rapid spre valoarea dată de formula "bază în exces" (ec. 26). Punctul stoichiometric poate fi detectat uşor prin observarea saltului unde pH-ul variază rapid prin valoarea dată de "formula numai sare" (ec. 24).

Soluţii tampon şi indicatori

Variaţia lentă a pH-ului în vecinătatea punctului $S = A'$, când concentraţiile molare ale sării şi acidului sunt egale, este baza **acţiunii tampon** sau capacitatea unei soluţii de a se opune variaţiei de pH la adăugarea în soluţie

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

de mici cantităţi de acizi şi baze tari. Baza matematică a acţiunii tampon este dependenţa logaritmică dată de ecuaţia Henderson-Hasselbalch (ec. 22), care este aproape un palier la pH = pK_a. Baza fizică a acţiunii tampon este că existenţa unei surse suficiente de ioni A^- (întrucât este prezentă sarea) poate îndepărta ionii H_3O^+ aduşi suplimentar de acidul tare; în plus, numeroase molecule HA pot furniza ioni H_3O^+ pentru a reacţiona cu orice bază puternică adăugată. Această stabilizare a unui echilibru dinamic împotriva unei perturbări exterioare poate fi privită ca un alt exemplu al acţiunii principiului Le Chatelier.

Exemplul 9.11. *Estimarea pH-ului unei soluţii tampon*

Să se estimeze pH-ul unei soluţii tampon apoase care conţine 0,200 mol L^{-1} KH_2PO_4 şi 0,100 mol L^{-1} K_2HPO_4.

Metoda. pH-ul unei soluţii a unui acid slab şi sarea sa poate fi estimat din ecuaţia Henderson-Hasselbalch. Pentru aceasta, trebuie să identificăm acidul HA şi baza sa conjugată A^-.

Rezolvare. În acest exemplu, acidul este anionul $H_2PO_4^-$ şi baza sa conjugată este anionul HPO_4^{2-}:

$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$$

Constanta de aciditate necesară este deci pK_{a2} pentru H_3PO_4, care, din tabelul 9.1, este 7,21. Apoi, cu A' = 0,200 mol L^{-1} şi S = 0,100 mol L^{-1}, ec. 22 dă pH-ul soluţiei astfel:

$$\text{pH} \approx 7{,}21 - \log\left(\frac{0{,}200}{0{,}100}\right) = 6{,}91$$

Deci, soluţia are acţiune tampon în apropiere de pH = 7.

Exerciţiul E9.11. Să se calculeze pH-ul unei soluţii tampon apoase care conţine 0,100 mol L^{-1} NH_3 şi 0,200 mol L^{-1} NH_4Cl. [8,95; practic 9]

Variaţia rapidă a pH-ului în apropierea punctului stoichiometric într-o titrare este baza detecţiei indicatorilor. Un **indicator acid-bază** este de obicei o moleculă organică mare, slab acidă, solubilă în apă, care poate exista în formă acidă (HIn) sau de bază conjugată (In^-), forme ce diferă prin culoare. Cele două forme sunt în echilibru în soluţie:

$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + In^-(aq)$$

şi, dacă se face ipoteza că soluţia este suficient de diluată ca activitatea apei să fie 1, echilibrul este descris de constanta:

$$K_{In} = \frac{a(H_3O^+)a(In^-)}{a(HIn)}$$

Raportul formelor acid şi bază la un pH dat se găseşte prin rearanjarea acestei expresii în:

$$\log\left(\frac{[HIn]}{[In^-]}\right) \approx pK_{In} - pH \qquad (27)$$

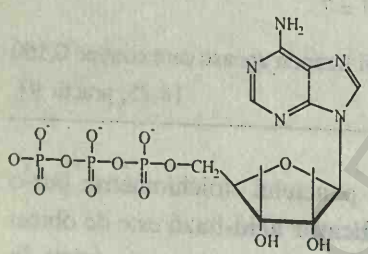
Prin urmare, când pH-ul este mai mic decât pK_{In}, indicatorul se află predominant în forma sa acidă şi are culoarea corespunzătoare; când pH-ul este mai mare decât pK_{In}, indicatorul este în principal în forma sa bazică. **Punctul final** este pH-ul soluţiei când sunt prezente ambele forme în proporţie egală, ceea ce se întâmplă când $pH = pK_{In}$.

La punctul stoichiometric al unei titrări acid-bază, pH-ul variază brusc cu mai multe unităţi şi, dacă pH-ul trece prin valoarea pK_{In}, atunci are loc o schimbare pronunţată de culoare. Cu un indicator bine ales, punctul final coincide cu punctul stoichiometric al titrării.

Trebuie luate precauţii la folosirea unui indicator care îşi schimbă culoarea la pH-ul corespunzător tipului de titrare. Astfel, într-o titrare acid slab - bază tare, punctul stoichiometric este situat la pH-ul dat de ec. 24, astfel că trebuie ales un indicator care virează la acel pH. Altfel spus, este necesar un indicator cu $pK_{In} > 7$, întrucât punctul stoichiometric este situat la $pH > 7$. Similar, într-o titrare acid tare - bază slabă, trebuie să fie folosit un indicator care virează în apropiere de pH-ul dat de ec. 25. Punctul stoichiometric al acestor titrări este situat la $pH < 7$ şi deci este necesar un indicator cu $pK_{In} < 7$.

9.7. Activitatea biologică - termodinamica ATP

Un compus important biochimic este adenozintrifosfatul, ATP (1). Funcţia sa este de a stoca energia disponibilă în urma metabolizării alimentelor şi apoi de a o furniza la cerere într-o mare varietate de procese, incluzând contracţia musculară, reproducerea şi vederea. Esenţa acţiuni ATP este capacitatea sa de a pierde grupa sa fosfat terminală prin hidroliză şi de a forma adenozindifosfatul (ADP):



1 ATP

$$ATP(aq) + H_2O(l) \rightarrow ADP(aq) + P_i^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

(cu P_i^- se notează o grupă fosfat anorganică, ca $H_2PO_4^-$). Această reacţie este exergonică şi poate alimenta o reacţie endergonică dacă este disponibil un sistem corespunzător de enzime.

Stări standard biologice

Starea standard convenţională a ionilor de hidrogen (activitatea unitate, pH = 0) nu este potrivită pentru condiţiile normale biologice. Prin urmare, în biochimie se adoptă de obicei o **stare standard biologică**, în care pH = 7 (activitatea 10^{-7}, soluţie neutră). În acest paragraf se va adopta această convenţie, şi vom nota funcţiile termodinamice standard corespunzătoare prin $G^{\oplus}$, $H^{\oplus}$ şi $S^{\oplus}$ (unele manuale notează $X^{\theta'}$). Relaţia între energia Gibbs standard biologică şi aceea termodinamică pentru o reacţie de forma:

$$A + \nu H^+(aq) \rightarrow P$$

este:

BCU IAŞI / CENTRUL DE INFORMARE BIBLIOTECARĂ

$$\Delta_r G^{\oplus} = \Delta_r G^{\theta} + 16{,}12 \times \nu RT \qquad (28)$$

Constatăm că nu există nici o diferenţă între cele două stări standard dacă nu sunt implicaţi protoni în reacţie ($\nu = 0$).

JUSTIFICARE

Energia Gibbs de reacţie este:

$$\Delta_r G = \mu(P) - \mu(A) - \nu\mu(H^+)$$

Dacă toate speciile în afară de H^+ sunt în stările lor standard, această expresie devine:

$$\Delta_r G = \mu^{\theta}(P) - \mu^{\theta}(A) - \nu\mu^{\theta}(H^+)$$

Apoi, întrucât:

$$\mu(H^+) = \mu^{\theta}(H^+) + RT\ln a(H^+) = \mu^{\theta}(H^+) - 2{,}303RT \times pH$$

expresia devine:

$$\Delta_r G = \mu^{\theta}(P) - \mu^{\theta}(A) - \nu\mu^{\theta}(H^+) + 2{,}303\nu RT \times pH$$
$$= \Delta_r G^{\theta} + 2{,}303\nu RT \times pH$$

Rezultă că la pH = 7,00:

$$\Delta_r G^{\oplus} = \Delta_r G^{\theta} + 16{,}12 \times \nu RT$$

Ca ilustrare a ec. 28, considerăm reacţia:

$$NADH(aq) + H^+(aq) \rightarrow NAD^+(aq) + H_2(g)$$

la 37°C, pentru care $\Delta_r G^{\theta} = -21{,}8$ kJ mol^{-1}. NADH este forma redusă a nicotinamid adenin dinucleotidei, iar NAD^+ este forma sa oxidată. Aceşti compuşi joacă un rol important în ultimele stadii ale procesului de respiraţie. Rezultă că:

$$\Delta_r G^{\oplus} = -21{,}8 \text{ kJ mol}^{-1} + 16{,}1 \times (8{,}314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (310 \text{ K})$$
$$= +19{,}7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Constatăm că valoarea standard biologică este de semn opus (în acest exemplu) valorii standard termodinamice.

Valorile standard pentru hidroliza ATP la 37°C (310 K, temperatura sângelui) sunt: $\Delta_r G^{\oplus} = -30$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r H^{\oplus} = -20$ kJ mol^{-1} şi $\Delta_r S^{\oplus} = +34$ J K^{-1} mol^{-1}. Hidroliza este deci exergonică ($\Delta_r G^{\oplus} < 0$) în aceste condiţii şi 30 kJ mol^{-1} sunt disponibili pentru a susţine alte reacţii. În plus, pentru că entropia de reacţie este mare, energia Gibbs de reacţie este sensibilă la temperatură. Pe seama exergonicităţii sale legătura ADP–fosfat se numeşte **legătură fosfat macroergică**. Numele semnifică o mare reactivitate şi nu trebuie confundat cu o legătură "puternică". De fapt, chiar în sens biologic nu este "o energie foarte mare". Acţiunea ATP depinde de activitatea pe care o intermediază. Astfel, el acţionează ca un donor de fosfat pentru o serie de acceptori (ex. glucoza), dar este reîncărcat de către donori mai puternici de fosfat în ciclul respiraţiei.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metabolismul anaerobic şi aerobic

Eficienţa unor procese biologice poate fi apreciată pe baza valorii $\Delta_r G^{\oplus}$ dată mai sus, după cum se va arăta prin analiza metabolismului anaerobic şi aerobic. Metabolismul aerobic constă dintr-o serie de reacţii în care oxigenul inhalat joacă un rol important; metabolismul anaerobic este o formă de metabolism în care oxigenul inhalat nu joacă nici un rol. Sursa de energie a celulelor anaerobe este reacţia de glicoliză, care reprezintă oxidarea parţială a glucozei la acid lactic. La temperatura sângelui, aceasta se caracterizează prin $\Delta_r G^{\oplus} = -218$ kJ mol^{-1}. Entalpia standard de reacţie este -120 kJ mol^{-1}, exergonicitatea depăşeşte exotermicitatea pe seama creşterii mari de entropie care însoţeşte ruperea moleculei de glucoză. Glicoliza este cuplată cu o reacţie în care două molecule de ADP sunt convertite în două molecule de ATP:

$$\text{Glucoza} + 2P_i^- + 2\text{ADP} \rightarrow 2\text{Lactat}^- + 2\text{ATP} + 2H_2O$$

Energia Gibbs de reacţie standard este $(-218 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2(-30 \text{ kJ mol}^{-1}) = -158$ kJ mol^{-1}. Reacţia este exergonică şi deci spontană; metabolismul alimentelor a fost folosit pentru "reîncărcarea" ATP.

Metabolismul respiraţiei aerobe este mult mai eficient. Energia Gibbs standard pentru combustia glucozei este -2880 kJ mol^{-1}, deci încheierea oxidării sale la etapa de acid lactic este o slabă folosire a resurselor. În respiraţia aerobă oxidarea este completă şi un şir extrem de complex de reacţii stochează cât mai mult posibil din energia degajată. În reacţia globală, 38 de molecule de ATP se formează pentru fiecare moleculă de glucoză consumată. Fiecare mol de ATP extrage 30 kJ din cei 2880 kJ furnizaţi de 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ (180 g de glucoză), şi deci 1140 kJ sunt stocaţi pentru folosire ulterioară.

Fiecare moleculă de ATP poate fi folosită pentru desfăşurarea unei reacţii endergonice, pentru care $\Delta_r G^{\oplus}$ nu depăşeşte +30 kJ mol^{-1}. De exemplu, biosinteza zaharozei din glucoză şi fructoză poate avea loc (dacă este disponibil un sistem corespunzător de enzime) întrucât reacţia este endergonică până la o valoare a $\Delta_r G^{\oplus} = +23$ kJ mol^{-1}.

Biosinteza proteinelor este puternic endergonică, nu numai pe seama variaţiei de entalpie, ci şi pe seama marii scăderi de entropie care are loc atunci când mai mulţi aminoacizi se asamblează într-o secvenţă precis determinată. De exemplu, formarea unei legături peptidice este endergonică, cu $\Delta_r G^{\oplus} = +17$ kJ mol^{-1}, dar biosinteza poate avea loc doar indirect şi necesită trei molecule de ATP pentru fiecare lanţ peptidic. Într-o proteină relativ mică, cum este mioglobina, cu aproape 150 de lanţuri peptidice, formarea sa necesită 450 molecule de ATP şi, prin urmare cca. 12 moli de glucoză sunt necesari pentru 1 mol de proteină.

BCU IAŞI / CENTRUL DE DOCUMENTARE

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Definiţia **avansării reacţiei** şi a **energiei Gibbs de reacţie** (ec.1)
2. Sensul termenilor de reacţii **exergonice şi endergonice** (§9.1).
3. Energia Gibbs de reacţie în funcţie de **câtul arbitrar de reacţie**, energia Gibbs de reacţie standard (ec. 5) şi **constanta de echilibru** în funcţie de energia Gibbs de reacţie standard (ec. 7).
4. Invarianţa constantei de echilibru cu presiunea, **principiul Le Chatelier** şi variaţia compoziţiei de echilibru cu presiunea (§9.3).
5. Ecuaţia **van't Hoff** pentru variaţia constantei de echilibru cu temperatura (ec. 12) şi folosirea sa pentru determinarea entalpiei de reacţie (exemplul 9.5).
6. Consideraţii termodinamice la extracţia metalelor din minereurile lor şi interpretarea **diagramei Ellingham** (§9.5).
7. Discutarea acizilor şi bazelor în termenii **echilibrelor de transfer de protoni** (§9.6) şi definirea **constantei de aciditate** (ec. 15).
8. Distincţia între **acizi slabi** şi **acizi tari** şi rolul **echilibrului de autoprotoliză** a apei (§9.6).
9. Utilizarea constantelor de echilibru la calcularea pH-ului în cursul unei titrări acid/bază şi obţinerea **ecuaţiei Henderson-Hassellbalch** (ec. 22).
10. Echilibrele răspunzătoare de **acţiunea tampon** şi detectarea cu indicatori a punctului stoichiometric (§9.6.).
11. Definirea **stării standard biologice** (§9.7) şi legătura cu starea standard convenţională (ec. 28).
12. Aspecte termodinamice ale metabolismului şi respiraţici, implicând reacţiile ATP (§9.7).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

10 ECHILIBRUL ELECTROCHIMIC

Proprietăţile termodinamice ale ionilor din soluţie
10.1. Funcţii termodinamice de formare
10.2. Activităţi ionice

Celule electrochimice
10.3. Semi-reacţii şi electrozi
10.4. Tipuri de celule galvanice
10.5. Potenţiale standard

Aplicaţii ale potenţialelor standard
10.6. Serii electrochimice
10.7. Constante de solubilitate
10.8. Măsurarea pH-ului şi pK-ului
10.9. Titrări potenţiometice
10.10. Funcţii termodinamice din măsurători de potenţiale

Verificarea cunoştinţelor

Principiile termodinamicii tratate în capitolele precedente, şi în special în capitolul 9, pot fi aplicate şi soluţiilor de electroliţi. Astfel, cu o definire corespunzătoare, este posibilă măsurarea şi folosirea energiilor Gibbs standard ale ionilor din soluţie, aproximativ în acelaşi mod în care au fost folosite şi pentru alte specii. O extindere importantă a conceptelor anterioare prevede necesitatea de a se ţine seama de coeficienţii de activitate, întrucât acum ei diferă apreciabil de 1, datorită interacţiunilor ionice puternice din soluţiile de electroliţi. Aceşti coeficienţi sunt cel mai bine trataţi ca mărimi empirice, dar este posibilă şi evaluarea lor în soluţii foarte diluate.

Cea mai mare parte a capitolului se ocupă cu tratarea proprietăţilor termodinamice ale reacţiilor care au loc în celule electrochimice, în care, în timpul desfăşurării reacţiilor, sunt generaţi electroni într-un circuit exterior. Se va arăta că pot fi folosite raţinamente termodinamice pentru a deduce o expresie pentru tensiunea electromotoare (t.e.m.) a acestor pile, şi că t.e.m. poate fi corelată cu compoziţia lor. Există două subiecte majore care pot fi dezvoltate în acest sens. Unul este definirea şi tabelarea contribuţiei electrozilor individuali la tensiunea totală, care conduce la formularea potenţialelor standard ale speciilor, acestea fiind, în esenţă, mărimi experimentale, folosite pentru tratarea sistemelor electrochimice la echilibru. A doua trăsătură este folosirea t.e.m. şi a potenţialelor standard pentru estimarea constantelor de echilibru ale reacţiilor chimice.

Alte subiecte din acest capitol completează unele aspecte ale abordărilor anterioare. De exemplu, se va arăta cum se folosesc tehnicile electrochimice pentru măsurarea pH-ului soluţiilor, pK_a-ul acizilor slabi, solubilităţile sărurilor greu solubile şi energia Gibbs, entalpia şi entropia standard de reacţie.

În ultimul capitol al acestei *Părţi* vom examina proprietăţile speciale ale soluţiilor de electroliţi. Deşi proprietăţile termodinamice ale soluţiilor de electroliţi pot fi tratate pe baza potenţialelor chimice şi activităţilor în mod asemănător cu soluţiile de neelectroliţi, există o serie de trăsături distincte. Una se referă la prezenţa interacţiunilor puternice dintre ionii din soluţie, ceea ce înseamnă că există abateri mari de la idealitate, chiar în sisteme relativ diluate. De aceea, trebuie stabilite metodele de lucru cu coeficienţi de

activitate, care diferă apreciabil de 1. A doua caracteristică este de o mai mare utilitate. Întrucât multe reacţii ionice implică transfer de electroni, ele pot fi studiate (şi utilizate) în interiorul unei celule electrochimice, în care reacţiile produc un curent electric într-un circuit exterior, sau pot avea loc trecând un curent electric prin celulă. Astfel de măsurători conduc la o serie de date deosebit de utile pentru studierea caracteristicilor soluţiilor de electroliţi şi a echilibrelor ionice în soluţie.

În acest capitol ne vom concentra asupra termodinamicii proceselor electrochimice. Aspectele lor cinetice vor fi prezentate în capitolul 29.

PROPRIETĂŢILE TERMODINAMICE ALE IONILOR DIN SOLUŢIE

Multe din conceptele prezentate în capitolele anterioare pot fi transpuse fără modificări şi la tratarea soluţiilor de electroliţi. Cu toate acestea, abaterile de la idealitate sunt semnificative, chiar la concentraţii foarte mici (ele nu pot fi neglijate chiar la 10^{-3} mol L^{-1}) şi tebuie să ştim cum să ţinem seama de ele.

10.1. Funcţii termodinamice de formare

Entalpia şi energia Gibbs standard pentru o reacţie ce implică ioni în soluţie pot fi exprimate prin entalpiile şi energiile Gibbs standard de formare, trecute în tabelul 2.12. Aceste proprietăţi sunt folosite exact în acelaşi fel cu cele pentru compuşi neutri, aşa cum rezultă din exemplele care urmează.

Exemplul 10.1. *Folosirea energiilor Gibbs standard de formare*

Să se calculeze solubilitatea (s, în moli de solut pe kilogram de solvent) a clorurii de argint în apă la 25°C.

Metoda. Solubilitatea unei substanţe este molalitatea substanţei într-o soluţie saturată; adică, atunci când solutul nedizolvat şi solutul dizolvat sunt în echilibru dinamic. Prin urmare, solubilitatea poate fi discutată cu ajutorul constantelor de echilibru. Astfel, se scrie ecuaţia chimică pentru echilibrul de solubilitate şi constanta de echilibru corespunzătoare. Se exprimă apoi activităţile prezente în constanta de echilibru prin s. Întrucât clorura de argint este doar foarte puţin solubilă, se pot neglija coeficienţii de activitate. În final, se exprimă constanta de echilibru prin energia Gibbs standard de reacţie (de fapt, de dizolvare) şi se evaluează aceasta din energii Gibbs standard de formare ale speciilor.

Rezolvare. Procesul de dizolvare este reprezentat prin:

$$AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

iar în soluţia saturată (la echilibru):

$$K = a(Ag^+)a(Cl^-)$$

Întrucât se formează câte un ion Ag^+ pentru fiecare ion Cl^-, molalităţile lor sunt egale; în plus, întrucât clorura de argint este doar foarte puţin solubilă, activităţile pot fi înlocuite cu molalităţile şi se obţine:

$$K = \frac{m(Ag^+)}{m^\theta} \times \frac{m(Cl^-)}{m^\theta}$$

Fiecare unitate cu formula AgCl care se dizolvă conduce la un ion Ag^+ şi un ion Cl^- şi deci molalităţile ambelor specii pot fi puse egale cu s. Expresia pentru K devine:

$$K = \frac{s^2}{m^{\theta 2}}$$

care se rearanjează în:

$$s = K^{1/2} \times m^\theta$$

Putem calcula constanta de echilibru din:

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\theta$$

şi se obţine $\Delta_r G^\theta$ din:

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_f G^\theta (Ag^+, aq) + \Delta_f G^\theta (Cl^-, aq) - \Delta_f G^\theta (AgCl, s) =$$
$$= 77{,}11 \text{ kJ mol}^{-1} + (-131{,}23 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-109{,}79 \text{ kJ mol}^{-1}) =$$
$$= +55{,}67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Prin urmare, deoarece $RT = 2{,}4790 \text{ kJ mol}^{-1}$:

$$\ln K = -\frac{55{,}67 \text{kJ mol}^{-1}}{2{,}4790 \text{ kJ mol}^{-1}} = -22{,}46$$

şi deci: $K = 1{,}77 \times 10^{-10}$, iar $s = 1{,}33 \times 10^{-5}$ mol kg^{-1}.

Exerciţiul E10.1. Folosind datele din tabelul 2.12, să se calculeze solubilitatea Hg_2Cl_2 în apă la 25°C (*Indicaţie*. Echilibrul de solubilitate este $Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$). [$3{,}07 \times 10^{-7}$ mol kg^{-1}]

Valorile $\Delta_f H^\theta$ şi $\Delta_f G^\theta$ se referă la formarea ionilor în soluţie din stările de referinţă ale elementelor iniţiale (vezi §4.9.). Totuşi, în privinţa ionilor se ridică o problemă specială, datorită faptului că soluţiile de cationi nu pot fi preparate fără anionii care îi însoţesc. Astfel, deşi entalpia standard a unei reacţii globale ca:

$$Ag(s) + \tfrac{1}{2} Cl_2(g) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_f H^\theta (Ag^+, aq) + \Delta_f H^\theta (Cl^-, aq)$$

este semnificativă şi măsurabilă (şi s-a găsit a fi $-61{,}58$ kJ mol^{-1}) entalpiile reacţiilor individuale de formare:

$$Ag(s) - e^- \rightarrow Ag^+(aq) \qquad \text{şi} \qquad \tfrac{1}{2} Cl_2(g) + e^- \rightarrow Cl^-(aq)$$

nu sunt măsurabile direct.

Entalpii de formare ale ionilor

Problema s-a rezolvat prin alegerea unui ion, prin convenţie - ionul de hidrogen, căruia i se atribuie entalpia standard de formare egală cu zero:

$\Delta_f H^\theta (H^+, aq) = 0$ la orice temperatură.

În esenţă această definiţie raportează valorile reale ale entalpiilor de formare ale tuturor ionilor la o mărime fixă, astfel aleasă încât entalpia standard de formare a unuia din ei, $H^+(aq)$, să aibă valoarea zero. Atunci, din reacţia:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$ $\quad \Delta_r H^\theta = -167{,}16 \text{ kJ mol}^{-1}$

se poate scrie:

$\Delta_r H^\theta = \Delta_f H^\theta (H^+, aq) + \Delta_f H^\theta (Cl^-, aq) = \Delta_f H^\theta (Cl^-, aq)$

şi deci se identifică $\Delta_f H^\theta$ (Cl^-, aq) cu $-167{,}16$ kJ mol^{-1}. Apoi, odată stabilit $\Delta_f H^\theta$ (Cl^-, aq), putem găsi valoarea lui $\Delta_f H^\theta$ (Ag^+, aq) din reacţia:

$Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ $\quad \Delta_r H^\theta = -61{,}58 \text{ kJ mol}^{-1}$

Procedeul se poate extinde şi la alţi ioni, iar valorile rezultate sunt trecute în tabelele 10.1 şi 2.12 din secţiunea de date din volumul de *Probleme*.

Tabelul 10.1 Funcţii termodinamice standard ale ionilor în soluţie la 298 K

Ion	$\Delta_f H^\theta$/ (kJ mol^{-1})	S^θ/ (JK^{-1}mol^{-1})	$\Delta_f G^\theta$/ (kJ mol^{-1})
Cl^-	−167,2	+56,5	−131,3
Cu^{2+}	+64,8	−99,6	+65,5
H^+	0	0	0
K^+	−252,4	+102,5	−283,3
Na^+	−240,1	+59,0	−261,9
PO_4^{3-}	−1277,0	−221,8	−1019,0

Exemplul 10.2. *Calcularea unei entalpii standard de formare a unui ion*

Să se calculeze entalpia standard de formare a Ag^+(aq) din datele de mai sus.

Metoda. Pentru efectuarea calculului trebuie să exprimăm entalpia standard de reacţie prin entalpiile standard de formare a ionilor individuali, apoi să înlocuim şi în final să rezolvăm ecuaţia rezultată.

Rezolvare. Ecuaţia termochimică este:

$Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ $\quad \Delta_r H^\theta = -61{,}58 \text{ kJ mol}^{-1}$

Întrucât:

$\Delta_r H^\theta = \Delta_f H^\theta (Ag^+, aq) + \Delta_f H^\theta (Cl^-, aq) = -61{,}58 \text{ kJ mol}^{-1}$

rezultă că:

$\Delta_f H^\theta (Ag^+, aq) = -61{,}58 \text{ kJ mol}^{-1} - \Delta_f H^\theta (Cl^-, aq) =$

$= -61{,}58 - (-167{,}16) \text{ kJ mol}^{-1} = +105{,}58 \text{ kJ mol}^{-1}$

Exerciţiul E10.2. Entalpia standard de formare a $AgNO_3$(aq) este $-99{,}4$ kJ mol^{-1} la 298 K. Să se calculeze entalpia standard de formare a ionului azotat în apă.

[$-205{,}0$ kJ mol^{-1}]

Energii Gibbs de formare a ionilor

Se poate folosi acelaşi procedeu pentru definirea energiilor Gibbs standard şi a entropiilor standard de formare ale ionilor în soluţie. Energia Gibbs standard de formare a ionului H^+ în apă este definită ca zero:

$\Delta_r G^\theta (H^+, aq) = 0$ la orice temperatură

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Atunci în reacţia:

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta_r G^\theta = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

se poate scrie:

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_f G^\theta (H^+, aq) + \Delta_f G^\theta (Cl^-, aq) = \Delta_f G^\theta (Cl^-, aq)$$

şi deci se identifică $\Delta_f G^\theta$ (Cl^-, aq) cu $-131,23$ kJ mol^{-1} aşa cum am făcut şi pentru entalpia sa de formare. Atunci, cu $\Delta_f G^\theta$ (Cl^-, aq) stabilită, putem găsi valoarea lui $\Delta_f G^\theta$ (Ag^+, aq) din:

$$Ag(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta_r G^\theta = -54,12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

care conduce la $\Delta_f G^\theta$ (Ag^+, aq) = +77,11 kJ mol^{-1}, valoare folosită în exemplul 10.1. Toate valorile din tabelele 10.1 şi 2.12 sunt calculate în acelaşi fel. Mai departe se va arăta cum se măsoară energiile Gibbs de reacţie standard (pe care se bazează).

Contribuţii la energia Gibbs de formare

Factorii de care depinde mărimea energiei Gibbs de formare a unui ion în soluţie pot fi identificaţi prin analiza cu ajutorul unui ciclu termochimic. Ca ilustrare, să analizăm cauzele pentru diferenţa dintre energiile Gibbs de formare ale ionilor Cl^- şi Br^- în apă, care sunt -131 şi respectiv -104 kJ mol^{-1}. Pentru aceasta să tratăm formarea lor în reacţia:

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}X_2(\text{g sau l}) \rightarrow H^+(aq) + HX^-(aq) \text{ (g pentru } Cl_2\text{, l pentru } Br_2)$$

ca rezultat al următoarei secvenţe (cu valori luate din tabelul 2.12)[1]:

		$\Delta_r G^\theta$/ (kJ mol^{-1})	
		X = Cl	X = Br
Disocierea H_2	$\tfrac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H(g)$	+203	+203
Ionizarea H	$H(g) \rightarrow H^+(g) + e^-(g)$	+1318	+1318
Hidratarea H^+	$H^+(g) \rightarrow H^+(aq)$	x	x
Formarea X	$\tfrac{1}{2}X_2(\text{g sau l}) \rightarrow X(g)$	+106	+82
Acceptarea de e^- de X	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	−349	−325
Hidratarea X^-	$X^-(g) \rightarrow X^-(aq)$	y	y'
Total	$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}X_2(\text{g sau l}) \rightarrow H^+(aq) + X^-(aq)$	$\Delta_f G^\theta$ (Cl^-)	$\Delta_f G^\theta$ (Br^-)

Conform convenţiei adoptate, enegia Gibbs standard totală este egală cu $\Delta_f G^\theta$ (X^-, aq). Valoarea sa este suma energiilor Gibbs standard ale etapelor individuale:

$$\Delta_f G^\theta (Cl^-, aq) = x + y + 1278 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[1] Nu se cunosc energiile Gibbs standard de formare ale ionilor în fază gazoasă. Prin urmare s-au folosit entalpiile lor de formare şi s-a presupus că entropia de ionizare a H este în mare parte compensată de entropia de acceptare de electron a Cl. Parţial din acest motiv, am redus numărul de cifre semnificative în calcul din valorile disponibile în tabelul 2.12.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\Delta_f G^\theta$ (Br^-, aq) = $x + y' + 1278$ kJ mol^{-1}

(Este o pură coincidenţă că acelaşi număr 1278 apare la cei doi ioni, întrucât din întâmplare diferenţa de afinităţi electronice este compensată de entalpiile de disociere). Este important de notat că valoarea lui $\Delta_f G^\theta$ (X^-, aq) nu este determinată doar de proprietăţile lui X, ci include şi contribuţiile la disocierea, ionizarea şi hidratarea hidrogenului. Diferenţa dintre cele două valori se datoreşte (în acest exemplu) diferenţei între hidratarea ionilor:

$\Delta_f G^\theta$ (Cl^-, aq) – $\Delta_f G^\theta$ (Br^-, aq) = $y - y'$

Cele două mărimi necunoscute y şi y' sunt **energiile Gibbs de hidratare** $\Delta_{hid} G^\theta$ ale ionilor, şi în general (pentru solvenţi neapoşi) **energiile Gibbs de solvatare** $\Delta_{solv} G^\theta$. Ultima este energia Gibbs standard pentru :

$M^+(g) \rightarrow M^+$(soluţie) $\quad \Delta_{solv} G^\theta$

Energiile Gibbs de solvatare pot fi estimate dintr-o ecuaţie dedusă de Max Born, care a identificat $\Delta_{solv} G^\theta$ cu lucrul electric de transfer al unui ion din vid într–un solvent, tratat ca un dielectric continuu, de permitivitate relativă ε_r (tabelul 10.2). **Ecuaţia Born** rezultată este:

$$\Delta_{solv} G^\theta = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \qquad (1)$$

unde z_i este sarcina ionului (numărul de sarcini pe care le are), iar r_i este raza sa (N_A este numărul lui Avogadro). Notăm că $\Delta_{solv} G^\theta < 0$, şi că este puternic negativă pentru ioni mici, cu sarcină mare, în medii cu permitivitate relativă mare.

Tabelul 10.2. Permitivităţi relative (constante dielectrice) la 298 K

	ε_r
Amoniac	16,9
	22,4 (la –33°C)
Benzen	2,274
Etanol	24,30
Apă	78,54

JUSTIFICARE

Metoda de calcul constă în identificarea energiei Gibbs de solvatare cu lucrul de transfer al unui ion din vid într-un solvent. Acest lucru se calculează scăzând din lucrul de încărcare al unui ion aflat în soluţie, lucrul de încărcare al aceluiaşi ion când este în vid. Ionul este considerat ca o sferă de rază r_i, imersată într-un mediu cu permitivitatea ε. Dacă sarcina sferei este q, potenţialul electric la suprafaţa sa este:

$$\Phi = \frac{q}{4\pi\varepsilon r_i}$$

(Conceptele necesare de electricitate sunt rezumate în *Anexa 3*). Lucrul necesar pentru a duce o sarcină dq la sferă este Φ dq. Prin urmare, lucrul total de încărcare a sferei de la 0 la $z_i e$ este:

$$w = \int_0^{z_i e} \Phi \mathrm{d}q = \frac{1}{4\pi\varepsilon r_i}\int_0^{z_i e} q\,\mathrm{d}q = \frac{1}{4\pi\varepsilon r_i} \times \frac{(z_i e)^2}{2}$$

Lucrul electric de încărcare, după înmulţire cu numărul lui Avogadro, poate fi identificat cu energia molară Gibbs standard pentru încărcarea ionilor.

Lucrul pentru încărcarea unui ion în vid se obţine punând $\varepsilon = \varepsilon_0$,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

permitivitatea vidului. Valoarea corespunzătoare pentru încărcarea ionului într-un mediu se obţine punând $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$, unde ε_r este permitivitatea relativă a mediului. Rezultă că variaţia energiei Gibbs molare standard care însoţeşte transferul ionilor din vid la un solvent este diferenţa acestor cantităţi şi este:

$$\Delta_{solv}G^\theta = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r_i} - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i}$$

care poate fi rearanjată, rezultând ecuaţia 1.

Exemplul 10.3. *Calculul diferenţei energiilor Gibbs standard de formare*

Să se calculeze diferenţa valorilor $\Delta_f G^\theta$ pentru Cl^- şi Br^- în apă la 25°C, ştiind că razele lor sunt 181 pm şi respectiv 196 pm.

Metoda. Abordarea cea mai simplă este folosirea ecuaţiei Born, notând că energia Gibbs standard de solvatare este proporţională cu z^2/r. Pentru o atribuire cantitativă, se foloseşte ecuaţia lui Born pentru estimarea diferenţei de energii de solvatare a celor doi ioni şi identificarea acestei diferenţe cu diferenţa energiilor lor Gibbs standard de formare.

Rezolvare. Se ştie că Cl^- are valoare mai negativă (cu 27 kJ mol^{-1}), ceea ce sugerează că energia Gibbs standard de hidratare este mai mare decât pentru Br^-, în concordanţă cu raza mai mică a Cl^-. Pentru apă la 25°C, când $\varepsilon_r = 78{,}54$, ecuaţia Born este:

$$\Delta_{hid}G^\theta = -\frac{z_i^2}{r_i/\text{pm}} \times (6{,}86\times10^4\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Deci, întrucât $z_i^2 = 1$ în ambele cazuri, se găseşte $\Delta_{hid}G^\theta(Cl^-) = -379$ kJ mol^{-1} şi $\Delta_{hid}G^\theta(Br^-) = -350$ kJ mol^{-1}. Prin urmare,

$$\Delta_f G^\theta(Cl^-, aq) - \Delta_f G^\theta(Br^-, aq) = -29\ \text{kJ mol}^{-1}$$

în bună concordanţă cu diferenţa experimentală (–27 kJ mol^{-1}).

Comentariu. Energia Gibbs standard de formare a unui ion este un bilanţ de mai multe contribuţii, cum se arată în ciclul termochimic şi este posibil să se prevadă valorile numai ţinând seama de toate acestea.

Exerciţiul E10.3. Să se estimeze valoarea lui $\Delta_f G^\theta$ (I^-, aq) din valoarea pentru Cl^-, ştiind raza I^- de 220 pm şi celelalte date din tabelul 2.12

[–67 kJ mol^{-1} (–52 kJ mol^{-1} real)]

Entropiile ionilor în soluţie

Deşi se pot măsura entropiile parţial molare ale solutului într-un electrolit, nu există o cale experimentală de atribuire separată a părţii de entropie ce revine cationilor şi anionilor. Prin urmare, din nou suntem constrânşi să *definim* entropia parţial molară a unei specii şi să stabilim pe această bază valorile pentru ceilalţi ioni. Entropiile ionilor în soluţie sunt raportate la o scară în care entropia standard a ionilor H^+ este luată zero:

$S^\theta(H^+, aq) = 0$ la orice temperatură

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Câteva valori obţinute prin această alegere sunt trecute în tabelele 10.1 şi 2.12 din secţiunea de date din volumul de *Probleme*. Întrucât entropiile ionilor în apă sunt valori relative faţă de ionul de hidrogen din apă, ele pot fi pozitive sau negative. O entropie pozitivă înseamnă că ionul are o entropie parţial molară mai mare decât H^+ în apă, iar o entropie negativă înseamnă că ionul are o entropie parţial molară mai mică decât a H^+ în apă. De exemplu, entropia $Cl^-(aq)$ este $+57\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$, iar a $Mg^{2+}(aq)$ este $-128\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$. Entropiile ionice parţial molare variază, cum este de aşteptat, cu gradul în care ionii ordonează moleculele de apă în jurul lor în soluţie. Ionii mici, cu sarcină mare, indică o structură locală în apa care îi înconjoară, iar dezordinea soluţiei scade mai mult decât în cazul ionilor mari, cu sarcină mică. Entropia parţial molară absolută a protonului în apă poate fi estimată conform principiului al treilea, propunând un model pentru structura pe care o induce şi există concordanţă asupra valorii de $-21\ J\ K^{-1}mol^{-1}$. Valoarea negativă indică faptul că protonul induce ordine în solvent.

10.2. Activităţi ionice

Pentru soluţii diluate de neelectroliţi (cap. 7, tabelul 7.3) se poate face aproximaţia că activităţile solutului pot fi înlocuite cu molalităţile lor (în sensul că $a \approx m/m^\theta$, cu $m^\theta = 1\ mol\ kg^{-1}$). Totuşi, în soluţii ionice, interacţiunile dintre ioni sunt atât de puternice, încât această aproximaţie este adevărată doar în soluţii foarte diluate (sub 10^{-3} mol kg^{-1} în concentraţia totală de ioni) şi, în calcule exacte, trebuie folosite activităţile. De exemplu, s-a arătat că relaţia dintre constanta termodinamică de echilibru şi constanta de echilibru exprimată prin molalităţi (sau constantele corespunzătoare prin concentraţii în fracţii molare) este:

$$K = K_\gamma K_m \qquad (2)$$

(aceasta este ec. 9.9). Prin urmare, pentru interpretarea corectă a lui K trebuie să cunoaştem dependenţa coeficienţilor de activitate de molalitatea soluţiei.

Definiţia activităţii

În §7.7 s-a arătat că potenţialul chimic al unui solut într-o soluţie reală este legat de activitatea sa a prin:

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln a \qquad (3)$$

unde starea standard este o soluţie ipotetică cu molalitatea m^θ în care ionii se comportă ideal. Activitatea este legată de molalitatea m prin:

$$a = \gamma \times \frac{m}{m^\theta} \qquad (4)$$

unde coeficientul de activitate γ depinde de compoziţie, molalitate şi de temperatura soluţiei. Când soluţia se apropie de idealitate, (în sensul respectării legii lui Henry) la molalităţi mici, coeficientul de activitate tinde către 1:

$$\gamma \to 1 \text{ şi } a \to m/m^\theta \text{ când } m \to 0$$

BCU IAŞI / CENTRUL VECHI

Întrucât toate abaterile de la idealitate sunt legate de coeficientul de activitate, potenţialul chimic poate fi scris astfel:

$$\mu = \mu^{\theta} + RT\ln\frac{m}{m^{\theta}} + RT\ln\gamma = \mu^{id} + RT\ln\gamma$$

unde μ^{id} este potenţialul chimic al unei soluţii ideale diluate, de aceeaşi molalitate.

Coeficienţi de activitate medii

Dacă potenţialul chimic al unui cation monovalent M^+ se notează cu μ_+, iar acela pentru un anion monovalent X^- cu μ_-, atunci energia totală Gibbs a ionilor într-o soluţie neutră este suma acestor mărimi parţial molare. Energia Gibbs a unei soluţii ideale este:

$$G^{id} = \mu_+^{id} + \mu_-^{id}$$

Dar, pentru o soluţie reală de M^+ şi X^- de aceeaşi molalitate:

$$G = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{id} + \mu_-^{id} + RT\ln\gamma_+ + RT\ln\gamma_- = G^{id} + RT\ln\gamma_+\gamma_-$$

Toate abaterile de la idealitate sunt conţinute în ultimul termen.

Nu există o metodă experimentală pentru separarea produsului $\gamma_+\gamma_-$ în contribuţiile provenite de la cationi şi anioni. Cel mai bun lucru pe care îl putem face experimental este să atribuim pentru ambii ioni aceeaşi abatere de la idealitate. Prin urmare, pentru un electrolit 1:1 se introduce **coeficientul mediu de activitate**:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+\gamma_-)^{1/2}$$

şi se exprimă potenţialele chimice individuale ale ionilor astfel:

$$\mu_+ = \mu_+^{id} + RT\ln\gamma_{\pm}\ \mu_- = \mu_-^{id} + RT\ln\gamma_{\pm}$$

Suma acestor două potenţiale chimice este aceeaşi ca mai înainte, dar acum neidealitatea este egal distribuită.

Această abordare poate fi generalizată la cazul unui compus M_pX_q, care se dizolvă pentru a forma o soluţie cu p cationi şi q anioni. Energia totală Gibbs a ionilor este suma energiilor Gibbs parţial molare:

$$G = p\mu_+ + q\mu_- = G^{id} + pRT\ln\gamma_+ + qRT\ln\gamma_-$$

Dacă se introduce coeficientul mediu de activitate:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{p}\gamma_-^{q})^{1/s} \quad \text{cu } s = p + q \tag{5a}$$

şi se scrie potenţialul chimic al fiecărui ion ca:

$$\mu_i = \mu_i^{id} + RT\ln\gamma_{\pm} \tag{5b}$$

se ajunge pentru G la aceeaşi expresie ca mai sus când:

$$G = p\mu_+ + q\mu_- \tag{5c}$$

Cu toate acestea, acum cele două tipuri de ioni au aceeaşi contribuţie la neidealitate.

Legea limită Debye - Hückel

Interacţiunile coulombiene intense şi de lungă distanţă dintre ioni sunt considerate direct răspunzătoare de abaterile de la idealitate ale soluţiilor ionice şi sunt preponderente faţă de toate celelalte contribuţii la neidealitate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

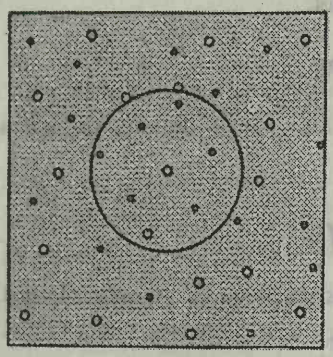


Fig. 10.1. Modelul pe care se bazează teoria Debye - Hückel reprezintă tendinţa anionilor de a se găsi în jurul cationilor şi a cationilor de a se găsi în jurul anionilor (o astfel de regiune de cluster local este indicată printr-un cerc). Ionii se află în continuă mişcare, şi deci diagrama reprezintă media în timp a mişcării lor.

Această idee stă la baza **teoriei Debye-Hückel** a soluţiilor ionice, elaborată de Peter Debye şi Erich Hückel în 1923. Se va prezenta aici o tratare calitativă a teoriei şi se vor sublinia principalele sale concluzii. Calculele detaliate se dau în *Anexa 4* de la sfârşitul volumului.

Ionii de sarcini opuse se atrag reciproc. Ca urmare, cationii şi anionii nu sunt uniform distribuiţi în soluţii: este mai probabil ca anionii să se găsească în apropierea cationilor şi invers. (Fig. 10.1). Soluţia în ansamblu este neutră electric, dar în apropierea unui ion dat există un exces de **contraioni**, adică ioni cu sarcină opusă. Mediat în timp, este mai probabil să se găsească contraioni în apropierea unui ion dat. Acest nor sferic mediat în timp, în care contraionii depăşesc numeric ionii de aceeaşi sarcină cu ionul central, are o sarcină netă egală în mărime, dar de semn opus cu aceea a ionului central şi se numeşte **atmosfera lui ionică**. Energia, şi prin urmare potenţialul său chimic, al oricărui ion central dat este micşorată ca urmare a interacţiunii sale electrostatice cu atmosfera sa ionică. Această scădere de energie apare ca diferenţă între energia Gibbs G şi valoarea ideală G^{id} a soluţiei, şi deci poate fi identificată cu $RT\ln\gamma_{\pm}$.

După cum se arată în *Anexa 4*, modelul conduce la rezultatul că, la concentraţii foarte mici, coeficientul de activitate poate fi calculat din legea **limită Debye-Hückel**:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A (I/m^{\ominus})^{1/2} \qquad (6)$$

unde A = 0,509 pentru o soluţie apoasă la 25°C (în general, A depinde de permitivitatea relativă şi de temperatură), iar I este **tăria ionică** a soluţiei:

$$I = \tfrac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i \qquad (7a)$$

În această expresie şi în ec. 6, z_i este sarcina unui ion (pozitiv pentru cationi şi negativ pentru anioni), iar m_i este molalitatea sa. Tăria ionică este larg folosită în tratarea soluţiilor ionice. Suma se referă la toţi ionii prezenţi în soluţie. Pentru soluţii constând din două tipuri de ioni cu molalităţile m_+ şi m_-

$$I = \tfrac{1}{2}(m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) \qquad (7b)$$

Tăria ionică scoate în evidenţă sarcinile ionilor, care apar la pătrat. Tabelul 10.3 prezintă legătura dintre tăria ionică şi molalitate, într-o formă uşor de utilizat.

De exemplu, tăria ionică a unei soluţii M_2X_3 de molalitate m care conduce la ionii M^{3+} şi X^{2-} în soluţie este $15m$.

Tabelul 10.3. Tăria ionică şi molalitatea $k \times m = I$

	X^-	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^+	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	10	12	42	16

Exemplul 10.4. *Estimarea coeficientului mediu de activitate ionică*

Să se estimeze coeficientul mediu de activitate al unei soluţii 0,0050 mol kg^{-1} KCl(aq) la 25°C.

Metoda. Mai întâi trebuie evaluată tăria ionică a soluţiei şi apoi se evaluează coeficientul mediu de activitate din ec. 6.

Rezolvare. Pentru un electrolit 1:1 complet disociat, $z_+ = 1$ şi $z_- = -1$; rezultă că tăria

Tabelul 10.4. Coeficienţi medii de activitate în apă, la 298 K

m/(mol kg^{-1})	KCl	$CaCl_2$
0,001	0,966	0,888
0,01	0,902	0,732
0,1	0,770	0,524
1,0	0,607	0,725

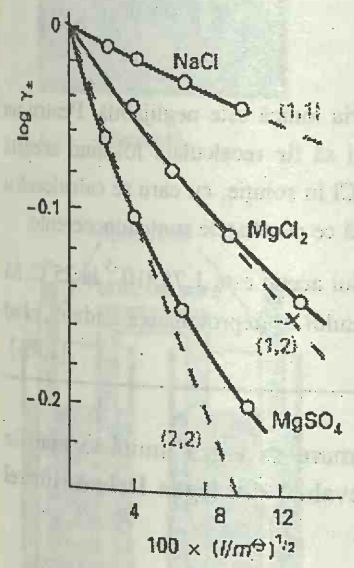


Fig. 10.2. Un test experimental asupra legii limită Debye - Hückel. Deşi există abateri apreciabile pentru tării ionice moderate, pantele limită pentru $I \to 0$ sunt în bună concordanţă cu teoria, astfel că pot fi folosite pentru extrapolarea datelor la molalităţi mici.

sa ionică este:

$$I = \tfrac{1}{2}(m_+ + m_-) = m$$

unde m este molalitatea soluţiei (şi $m_+ = m_- = m$). Atunci, din ec. 6:

$$\log \gamma_\pm = -0{,}509 \times (0{,}00500)^{1/2} = -0{,}0360$$

De unde, $\gamma_\pm = 0{,}920$

Comentariu. Valoarea experimentală este 0,927

Exerciţiul E10.4. Să se calculeze tăria ionică şi coeficientul mediu de activitate pentru o soluţie 0,00100 mol kg^{-1} $CaCl_2$(aq) la 25°C. [0,00300 mol kg^{-1}, 0,880]

Ecuaţia 6 se numeşte "lege limită" întrucât soluţiile ionice de molalităţi moderate pot avea coeficienţi de activitate care diferă de valorile date de această expresie, deşi este de aşteptat ca toate soluţiile să o verifice la o limită de molalitate arbitrar de mică. În tabelul 10.4 sunt trecute câteva valori experimentale ale coeficienţilor de activitate pentru săruri cu diferite tipuri de valenţe. Fig. 10.2 prezintă unele din aceste valori în funcţie de $I^{1/2}$ şi le compară cu dreptele calculate teoretic din ec. 6. Concordanţa la molalităţi foarte mici (sub 0,01 – 0,001 mol kg^{-1}, în funcţie de tipul de sarcină) este foarte bună şi constituie o dovadă convingătoare a valabilităţii modelului. Cu toate acestea, peste aceste concentraţii, abaterile de la curbele teoretice sunt mari şi arată că aproximaţiile sunt valabile numai la concentraţii foarte mici.

Exemplul 10.5. *Folosirea legii limită pentru analiza unui echilibru*

Solubilitatea clorurii de argint în apă la 25°C este $1{,}274\times10^{-5}$ mol kg^{-1}. Să se calculeze (a) energia Gibbs de reacţie standard pentru $AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ şi (b) solubilitatea clorurii de argint în 0,020 mol kg^{-1} K_2SO_4(aq).

Metoda. Constanta termodinamică de echilibru este exprimată prin activităţi; acestea pot fi obţinute din molalităţile ionilor (egale cu s înmulţit cu coeficientul mediu de activitate, care s-a obţinut din ec. 6). Apoi, energia Gibbs de reacţie standard se obţine folosind ec. 9.7, astfel că: $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$. Pentru punctul (b) se calculează tăria ionică a soluţiei (contribuţia AgCl poate fi neglijată, întrucât solubilitatea este foarte mică) şi se interpretează constanta de echilibru obţinută la punctul (a) prin noua valoare a solubilităţii, folosind coeficientul mediu de activitate calculat pentru această soluţie. Întrucât ionii K^+ şi SO_4^{2-} produc o atmosferă ionică favorabilă în jurul ionilor Ag^+ şi Cl^- şi astfel, micşorează energia lor Gibbs, ne putem aştepta ca solubilitatea AgCl să fie mai mare în soluţia a doua decât în apa pură.

Rezolvare. (a) Constanta de echilibru pentru dizolvarea AgCl este:

$$K = a(Ag^+)a(Cl^-) = \gamma_\pm^{\,2}\,(s/m^\ominus)^2$$

Tăria ionică a soluţiei (pentru un electrolit 1:1) este:

$$I = m = 1{,}274\times10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$$

Din ec. 6 rezultă că:

$$\log \gamma_\pm = -0{,}509 \times (1{,}274\times10^{-5})^{1/2} = -1{,}82\times10^{-3}$$

BCU IAŞI / CENTRUL DE CHIMIE LIBRARY

ceea ce conduce la $\gamma_\pm = 0{,}996$. Prin urmare:

$$K = 0{,}996^2 \times (1{,}274\times10^{-5})^2 = 1{,}61\times10^{-10}$$

Energia Gibbs de reacţie standard este deci:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT\ln K = -(2{,}48\ \text{kJ mol}^{-1}) \times \ln(1{,}61\times10^{-10}) = +55{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

(b) Tăria ionică a soluţiei de sulfat de potasiu este:

$$I = \tfrac{1}{2}(1^2 \times 2 \times 0{,}020 + 2^2 \times 0{,}020)\ \text{mol kg}^{-1} = 0{,}060\ \text{mol kg}^{-1}$$

Coeficientul mediu de activitate al ionilor Ag^+ şi Cl^- într-o astfel de soluţie se obţine din:

$$\log\gamma_\pm = -0{,}509 \times (0{,}060)^{1/2} = -0{,}12 \text{ şi deci } \gamma_\pm = 0{,}76$$

Solubilitatea AgCl în această soluţie este deci:

$$\frac{s}{m^\ominus} = \frac{(K)^{1/2}}{\gamma_\pm} = \frac{(1{,}61\times10^{-10})^{1/2}}{0{,}76} = 1{,}7\times10^{-5}$$

Noua solubilitate este deci $1{,}7\times10^{-5}$ mol kg^{-1}.

Comentariu. Contribuţia clorurii de argint la tăria ionică este neglijabilă. Pentru un calcul mai exact, tăria ionică a soluţiei ar trebui să fie recalculată folosind această primă estimare, incluzând şi contribuţia de la AgCl în soluţie, cu care se calculează o nouă valoare pentru *s*. Ciclul se continuă apoi până ce rezultatele sunt autocoerente.

Exerciţiul E10.5. Constanta de aciditate a acidului acetic este $1{,}75\times10^{-5}$ la 25°C. Să se folosească legea limită pentru estimarea procentului de deprotonare a acidului, când molalitatea sa este 0,100 mol kg^{-1}. [1,4%]

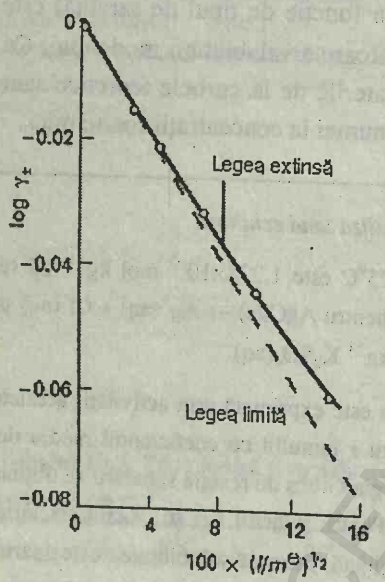


Fig. 10.3. Legea Debye - Hückel extinsă dă o concordanţă cu experimentul pe un domeniu larg de molalităţi (cum se arată aici pentru un electrolit 1:1), dar nu este valabilă la molalităţi mai mari.

Când tăria ionică a soluţiei este prea mare ca legea limită să mai fie valabilă, coeficientul de activitate poate fi evaluat din **legea Debye-Hückel extinsă**:

$$\log\gamma_\pm = -\frac{A|z_+z_-|(I/m^\ominus)^{1/2}}{1+B(I/m^\ominus)^{1/2}} \qquad (8)$$

unde B este o altă constantă adimensională. Deşi B poate fi interpretat ca o măsură a distanţei minime dintre ioni, el poate fi considerat ca un parametru empiric ajustabil. În Fig. 10.3 se reprezintă o curbă trasată în acest fel. Este clar că din ec. 8 se calculează o serie de coeficienţi de activitate pe un domeniu moderat de soluţii diluate (până la 0,1 mol kg^{-1}); cu toate acestea concordanţa este foarte slabă în apropiere de 1 mol kg^{-1}.

Teoriile actuale asupra coeficienţilor de activitate folosesc o cale indirectă. Ele formulează o teorie pentru variaţia acitvităţii *solventului* şi apoi folosesc ecuaţia Gibbs-Duhem (ec. 7.6) care leagă potenţialele chimice ale componenţilor într-o soluţie:

$$n_A\,d\mu_A + n_B\,d\mu_B + \ldots = 0$$

pentru a ajunge la evaluarea coeficientului de activitate al solutului. Rezultate de încredere se obţin pentru soluţii cu molalităţi mai mari de 0,1 mol kg^{-1}.

CELULE ELECTROCHIMICE

Vom studia acum reacţiile în soluţie prin măsurători electrochimice.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

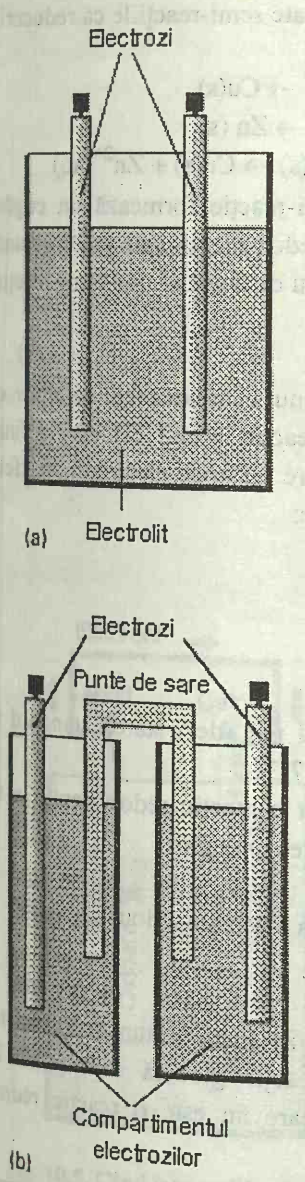


Fig. 10.4. Două tipuri principale de celule: (a) celulă cu un singur compartiment pentru electrozi şi cu un electrolit comun, (b) două compartimente de electrod separate, unite printr-o punte de sare.

Aparatul de bază este o **celulă electrochimică** (Fig. 10.4) şi constă din doi **electrozi**, sau conductori metalici, în contact cu un **electrolit**, care este un conductor ionic (acesta poate fi o soluţie, un lichid sau un solid). Un electrod cu electrolitul său formează un **compartiment pentru electrod**, deşi cei doi electrozi se pot găsi uneori în acelaşi compartiment. Dacă electroliţii sunt diferiţi, cele două compartimente pot fi unite printr-o **punte de sare**; aceasta este o soluţie concentrată de electrolit într-un gel de agar-agar, care completează circuitul electric şi permite celulei să funcţioneze.

Există două tipuri principale de celule electrochimice. O **celulă (pilă) galvanică** este o celulă electrochimică în care se produce electricitate ca urmare a reacţiei spontane care are loc în interior. O **celulă electrolitică** este o celulă electrochimică în care are loc o reacţie nespontană prin aplicarea unei surse exterioare de curent. (Celulele electrolitice au electrolit comun şi nu au punte de sare). În acest paragraf vom analiza aspectele termodinamice ale celulelor electrochimice. Aspectele cinetice care guvernează generarea de curent a pilelor galvanice şi joacă un rol esenţial în funcţionarea celulelor electrolitice, sunt prezentate în capitolul 29.

10.3. Semi-reacţii şi electrozi

O **reacţie redox** este o reacţie în care are loc un transfer de electroni de la o specie la alta. **Agentul de reducere** (sau "reducătorul") este donor de electroni, iar **agentul de oxidare** (sau "oxidantul") este acceptor de electroni. Transferul de electroni poate fi însoţit de alte procese, cum ar fi transferul unui atom sau ion, dar, efectul esenţial este transferul de electroni şi deci o schimbare în numărul de oxidare al unui element. Exemple de reacţii redox sunt:

$$2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$$

în care magneziul este agentul reducător, iar oxigenul este agentul oxidant, reacţia:

$$CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$$

în care hidrogenul este agentul reducător şi oxidul de cupru (II) este agentul oxidant, precum şi reacţia:

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

în care ionul Cu^{2+} este agentul oxidant şi zincul metalic este agentul reducător.

Semi-reacţii

Orice proces redox poate fi exprimat prin două **semi-reacţii**, care, conceptual, sunt reacţii ce indică pierdere şi câştig de electroni. De exemplu, reducerea ionilor Cu^{2+} de către zinc poate fi exprimată ca suma următoarelor două semi-reacţii:

Reducerea Cu^{2+}:	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$
Oxidarea Zn:	$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$
Proces general (suma):	$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

În practică, se obişnuieşte însă să se scrie toate semi-reacţiile ca reduceri; atunci reacţia totală este *diferenţa* celor două:

Reducerea Cu^{2+}: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

Reducerea Zn^{2+}: $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$

Total (diferenţa): $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

Substanţele reduse şi oxidate dintr-o semi-reacţie formează un cuplu **redox** şi se notează Ox/Red. Astfel, cuplurile redox menţionate anterior sunt Cu^{2+}/Cu şi Zn^{2+}/Zn. În general, se scrie un cuplu ca Ox/Red, iar semi-reacţia de reducere corespunzătoare ca:

$$Ox + \nu e^- \rightarrow Red \qquad (9)$$

Adesea este util să se exprime compoziţia unui compartiment de electrod prin câtul arbitrar de reacţie Q pentru semi-reacţie. Acest cât este definit drept câtul arbitrar pentru reacţia totală, în care nu apar electronii. Astfel, pentru cele două semi-reacţii de mai sus, se scrie:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s) \qquad Q = \frac{1}{a(Cu^{2+})}$$

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s) \qquad Q = \frac{1}{a(Zn^{2+})}$$

În fiecare caz s-a folosit faptul că metalul pur (deci starea standard a elementului) are activitatea unitate (vezi tabelul 7.3).

Reacţia globală nu trebuie să fie neapărat o reacţie redox pentru a fi exprimată prin semi-reacţii. De exemplu, dilatarea unui gaz:

$$H_2(g, p_i) \rightarrow H_2(g, p_f)$$

nu este o reacţie redox, dar poate fi exprimată ca diferenţa a două reduceri:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g, p_f)$$

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g, p_i)$$

Cuplurile redox în acest caz, pentru amândouă reacţiile sunt reprezentate de H^+/H_2. Un alt exemplu important de reacţie globală care poate fi exprimată ca diferenţă de semi-reacţii, dar care nu este o reacţie redox propriu-zisă, este procesul de dizolvare.

Exemplul 10.6. *Exprimarea unei reacţii prin semi-reacţii*

Să se exprime dizolvarea clorurii de argint în apă ca diferenţa a două semi-reacţii de reducere.

Metoda. Mai întâi se scrie ecuaţia chimică globală. Se alege apoi unul din reactanţi şi se scrie o semi-reacţie în care acesta se reduce la unul din produşi. Apoi, se scade această semi-reacţie din reacţia globală pentru a identifica cea de-a doua semi-reacţie. În final, se scrie semi-reacţia ca o reducere.

Rezolvare. Ecuaţia chimică a reacţiei globale este:

$$AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Se alege ca semi-reacţie reducerea AgCl (mai precis, reducerea Ag(I) din AgCl la Ag(0)):

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$$

Scăzând această ecuaţie din reacţia globală rămâne:

$$-e^- \rightarrow Ag^+(aq) - Ag(s)$$

care se rearanjează la:

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$$

Comentariu. La dizolvarea AgCl nu există o variaţie netă a numărului de oxidare şi deci dizolvarea nu este o reacţie redox.

Exerciţiul E10.6. Să se exprime formarea apei din H_2 şi O_2 în soluţie acidă (o reacţie redox propriu-zisă) ca diferenţa a două semi-reacţii de reducere.

$[4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2(g),\ O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)]$

Reacţii la electrozi

Într-o celulă electrochimică procesele de oxidare şi reducere răspunzătoare pentru reacţia globală sunt separate în spaţiu: o semi-reacţie are loc într-un compartiment de electrod, iar cealaltă are loc în celălalt compartiment. În timpul desfăşurării reacţiei, electronii eliberaţi în semi-reacţia:

$$Red_1 \rightarrow Ox_1 + \nu e^-$$

dintr-un compartiment, circulă prin circuitul exterior şi reintră în celulă prin celălalt electrod. Ei sunt folosiţi pentru a reduce forma oxidată a cuplului din acest compartiment:

$$Ox_2 + \nu e^- \rightarrow Red_2$$

Electrodul la care are loc oxidarea se numeşte **anod**, iar cel la care are loc reducerea se numeşte **catod**:

Reacţia anodică (oxidare): $Red_1 \rightarrow Ox_1 + \nu e^-$

Reacţia catodică (reducere): $Ox_2 + \nu e^- \rightarrow Red_2$

Într-o celulă galvanică, catodul are un potenţial mai pozitiv decât anodul: specia care suferă reducerea, Ox_2, atrage electronii din electrodul său (catodul, Fig. 10.5) astfel rămânând o sarcină relativă pozitivă pe acesta (corespunzător unui potenţial pozitiv). La anod, oxidarea conduce la transfer de electroni către electrod, dând astfel o sarcină relativă negativă (corespunzând la un potenţial mai puţin pozitiv decât catodul). Într-o celulă electrolitică, anodul este tot locul oxidării (prin definiţie), dar acum electronii trebuie să fie atraşi de la speciile prezente în compartiment, întrucât procesul nu are loc spontan, iar la catod trebuie să existe o alimentare cu electroni pentru a se produce reducerea. Prin urmare, într-o celulă electrolitică, anodul trebuie să fie mai pozitiv decât catodul.

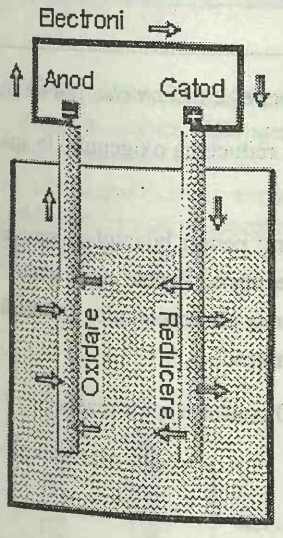


Fig. 10.5. Când într-o pilă galvanică are loc o reacţie spontană, rezultă electroni la un electrod (partea de oxidare, anodul) şi sunt colectaţi din celălalt (partea de reducere, catodul) şi deci apare un curent ce poate fi folosit pentru efectuarea de lucru electric.

Tipuri de electrozi

Un **electrod metal/ion de metal** constă dintr-un metal în contact cu o soluţie a uneia din sărurile sale, de exemplu cupru în contact cu o soluţie apoasă de ioni Cu^{2+} (sub formă de sulfat de cupru(II)). Acest tip de electrod se notează $M \mid M^+(aq)$, unde M este metalul, iar bara verticală desemnează o

BCU "LUCIAN BLAGA" - UNIVERSITY LIBRARY

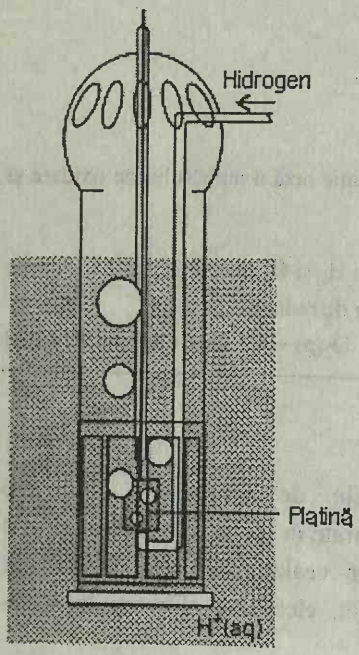


Fig. 10.6. Într-un electrod de gaz se barbotează gazul pe suprafaţa unui metal inert (dar cu proprietăţi catalitice) şi se stabileşte echilibrul între acesta şi ionii săi (ex. între H_2 şi H^+, sau între Cl_2 şi Cl^-).

interfaţă între cele două faze. Un exemplu este $Cu|Cu^{2+}(aq)$. Constatăm că descrierea electrodului este în ordinea Red|Ox, opusă ordinii obişnuite în care se scrie un cuplu. Într-un **electrod de gaz** (Fig. 10.6), un gaz este în echilibru cu soluţia ionilor săi, în prezenţa unui metal inert. Metalul inert (care adesea este platina) acţionează ca o sursă sau ca un rezervor de electroni, dar nu participă la reacţie, în afară de acţiunea sa catalitică. Un exemplu este **electrodul de hidrogen**, în care se barbotează hidrogen într-o soluţie conţinând ioni de hidrogen, iar cuplul redox este $H^+|H_2$. Acest electrod se notează $Pt|H_2(g)|H^+(aq)$.

Electrodul de hidrogen (ca orice electrod) poate fi catod sau anod, în funcţie de celălalt electrod al celulei şi direcţia de desfăşurare a reacţiei globale. Când acţionează drept catod reacţia de electrod este:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad Q = \frac{f_{H_2}/p^\theta}{a(H^+)^2}$$

unde f este fugacitatea (§5.6). În celule simplificate, fugacitatea se înlocuieşte cu presiunea p.

Exemplul 10.7. *Scrierea semi-reacţiei şi câtului de reacţie pentru un electrod de gaz*

Să se scrie semi-reacţia şi câtul de reacţie pentru reducerea oxigenului la apă, în soluţie acidă diluată.

Metoda. Prima etapă este un simplu exerciţiu de bilanţ: pentru bilanţul de sarcină se folosesc ionii H^+ pentru a compensa atomii de H şi electronii. Pentru câtul arbitrar de reacţie, se introduc activităţile produşilor la numărător şi ale reactanţilor (în afară de electroni) la numitor, la puterile coeficienţilor stoichiometrici.

Rezolvare. Reducerea O_2 în soluţie acidă produce H_2O conform semi-reacţiei:

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$$

Câtul arbitrar pentru semi-reacţie este:

$$Q = \frac{a(H_2O)^2}{a(H^+)^4 \times \dfrac{f_{O_2}}{p^\theta}} \approx \frac{1}{a(H^+)^4 (p_{O_2}/p^\theta)}$$

Aproximaţiile folosite în etapa a doua se referă la activitatea apei, egală cu 1 (întrucât soluţia este diluată şi apa aproape pură) şi la faptul că oxigenul se comportă ca un gaz perfect.

Exerciţiul E10.7. Să se scrie semi-reacţia şi câtul arbitrar de reacţie pentru un electrod de clor gazos. $[Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq),\ Q = a(Cl^-)^2 p^\theta / f_{Cl_2}]$

Un **electrod metal/sare insolubilă** constă dintr-un metal M acoperit cu un strat poros de sare insolubilă MX, strat imersat într-o soluţie conţinând ioni X^-. Electrodul este notat $M|MX|X^-$; un exemplu este **electrodul argint/clorură de argint** $Ag|AgCl|Cl^-$. Semi-reacţia de reducere pentru acest tip de electrod este:

$$MX(s) + e^- \rightarrow M(s) + X^-(aq) \qquad Q = a(X^-)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

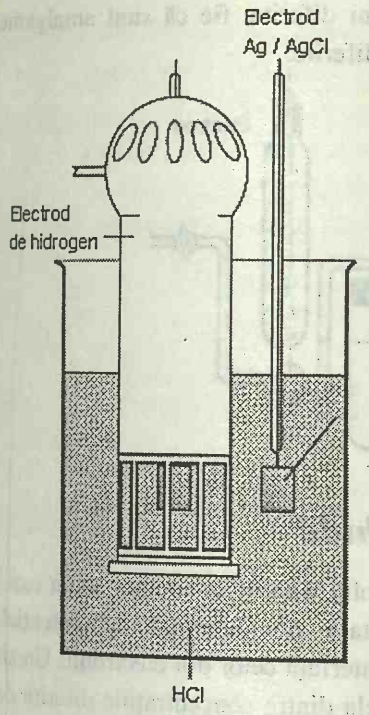


Fig. 10.7. O celulă galvanică simplă, fără o joncțiune lichidă. Hidrogenul se barbotează pe electrodul de platină, având un electrolit comun (acid clorhidric) cu un alt electrod (argint/clorură de argint).

Semi-reacția pentru electrodul de argint/clorură de argint este corespunzător:

$$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad Q = a(Cl^-)$$

Exemplul 10.8. *Scrierea semi-reacției pentru un electrod metal/sare insolubilă*

Să se scrie semi-reacția și câtul de reacție pentru electrodul plumb/sulfat de plumb al bateriei acid-plumb.

Metoda. Mai întâi se identifică specia care suferă reducerea și produsul respectiv, iar apoi se scrie semi-reacția; se utilizează H_2O (dacă este necesar) pentru a compensa atomii de O, ionii H^+ pentru atomii de H și, în final, electroni pentru echilibrarea sarcinii. Se scrie semi-reacția ca o reducere. Se definește apoi câtul arbitrar, ca în exemplul 10.7.

Rezolvare. Electrodul este $Pb\,|\,PbSO_4(s)\,|\,HSO_4^-(aq), H^+(aq)$, în care Pb(II) se reduce la plumb metalic. Semi-reacția de reducere este deci:

$$PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + HSO_4^-(aq)$$

iar câtul de reacție, știind că cele două solide pure au activitatea unitate, este $Q = a(HSO_4^-)/a(H^+)$.

Exercițiul E10.8. Să se scrie semi-reacția și câtul de reacție pentru electrodul de calomel: $Hg(l)\,|\,Hg_2Cl_2(s)\,|\,Cl^-(aq)$.

$[Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq),\ Q = a(Cl^-)^2]$

În general, toți electrozii implică procese de oxidare și reducere, dar termenul de **electrod de oxido-reducere**, sau **electrod redox**, este atribuit de obicei cazului în care în soluție o specie există în două stări de oxidare. Echilibrul este:

$$Ox + ve^- \rightarrow Red \qquad Q = \frac{a(Red)}{a(Ox)}$$

Un electrod redox se notează M/Red, Ox, unde M este un conductor metalic inert, care asigură contactul electric cu soluția. Un exemplu este:

$$Pt\,|\,Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq) \qquad Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$$

$$Q = \frac{a(Fe^{2+})}{a(Fe^{3+})}$$

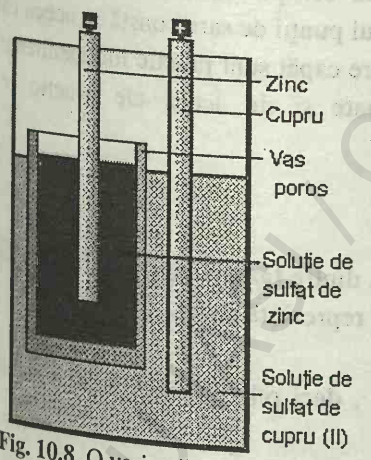


Fig. 10.8. O variantă a pilei Daniel.

10.4. Tipuri de celule galvanice

Cel mai simplu tip de celulă galvanică are un singur electrolit, comun pentru ambii electrozi (Fig. 10.7). În unele cazuri este necesară imersarea electrozilor în electroliți diferiți, ca în **pila Daniell** (Fig. 10.8), în care cuplul redox la un electrod este Cu^{2+}/Cu, iar la celălalt este Zn^{2+}/Zn. Într-o **pilă de concentrație de electrolit** (Fig. 10.9) compartimentele electrozilor sunt identice, dar conțin electrolitul la concentrații diferite. Într-o **pilă de concentrație de electrod**, electrozii au concentrații diferite, fie că sunt

electrozi de gaz ce funcţionează la presiuni diferite, fie că sunt amalgame (soluţii pe bază de mercur) de concentraţii diferite.

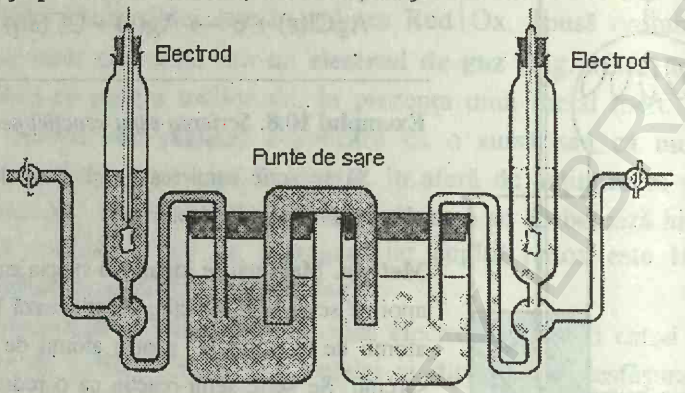


Fig. 10.9. Într-o pilă de concentraţie de electrolit, cei doi electroliţi (ex. acidul clorhidric) sunt la concentraţii diferite, dar electrozii sunt identici. Puntea (o soluţie concentrată de sare) închide circuitul electric, permiţând ionilor să migreze între cele două soluţii.

Potenţiale de joncţiune lichidă

Într-o celulă cu două soluţii de electroliţi diferiţi în contact, ca în cazul pilei Daniell, există o sursă suplimentară de diferenţă de potenţial, **potenţialul de joncţiune lichidă** E_{jl} prin interfaţa celor doi electroliţi. Un alt exemplu de potenţial de joncţiune este acela dintre concentraţiile diferite de acid clorhidric. La joncţiune, ionii H^+ mobili difuzează spre soluţia mai diluată. Ionii de Cl^-, mai voluminoşi, îi urmează, dar iniţial ei trec mai lent, ceea ce conduce la o diferenţă de potenţial la joncţiune. Potenţialul se stabileşte apoi la o valoare, astfel încât după o scurtă perioadă iniţială, ionii difuzează cu aceeaşi viteză. Pilele de concentraţie de electrolit prezintă întotdeauna o joncţiune lichidă, în timp ce pilele de concentraţie de electrod nu prezintă astfel de joncţiuni.

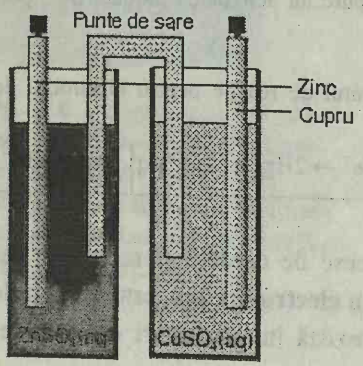


Fig. 10.10. Puntea de sare este, în esenţă, un tub în formă de U răsturnat, umplut cu soluţie concentrată de sare într-un gel; prezintă două potenţiale de joncţiune lichidă, care practic se compensează aproximativ.

Contribuţia joncţiunii lichide la valoarea tensiunii electromotoare poate fi micşorată (până la 1-2 mV) prin unirea compartimentelor de electrolit printr-o punte de sare (Fig. 10.10). Avantajul punţii de sare constă în aceea că potenţialele de joncţiune lichidă de la fiecare capăt sunt practic independente de concentraţiile celor două soluţii diluate şi de aceea ele practic se compensează.

Notaţii

În notaţia celulelor galvanice, interfaţa dintre faze se indică printr-o bară verticală. De exemplu, pila din Fig. 10.7 se reprezintă astfel:

$Pt \mid H_2(g) \mid HCl(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag$

O joncţiune lichidă se notează prin ⋮, deci pila din Fig. 10.8 se scrie astfel:

$Zn(s) \mid ZnSO_4(aq) \vdots CuSO_4(aq) \mid Cu(s)$

O linie dublă verticală indică o interfaţă pentru care se presupune că s-a eliminat potenţialul de joncţiune. Astfel, pila din Fig. 10.10 se notează prin:

$Zn(s) \mid ZnSO_4(aq) \mid\mid CuSO_4(aq) \mid Cu(s)$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O pilă de concentraţie de electrolit, în care se presupune că este eliminat potenţialul de joncţiune lichidă, se notează:

$$Pt\,|\,H_2(g)\,|\,HCl(aq, m_1)\,||\,HCl(aq, m_2)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt$$

Reacţii şi semi-reacţii în celule galvanice

Curentul produs de o pilă galvanică provine din reacţia chimică spontană care are loc în interior. **Reacţia celulei** este reacţia scrisă în ipoteza că electrodul din dreapta este catodul şi deci, că reacţia spontană de reducere are loc în compartimentul din dreapta. Se va arăta mai departe cum se poate prevedea dacă electrodul din dreapta este de fapt un catod; dacă într-adevăr este, atunci reacţia celulei este spontană, aşa cum a fost scrisă. Dacă electrodul din stânga este catod, atunci reacţia inversă este spontană.

Pentru a scrie reacţia pilei corespunzătoare diagramei celulei, se scrie mai întâi semi-reacţia din dreapta ca o reducere (întrucât am presupus că este spontană). Apoi, se scade din ea semi-reacţia de reducere din stânga (pentru că, implicit, electrodul corespunde oxidării). Astfel, în celula:

$$Zn(s)\,|\,ZnSO_4(aq)\,||\,CuSO_4(aq)\,|\,Cu(s)$$

cei doi electrozi şi semi-reacţiile lor de reducere sunt:

Dreapta: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

Stânga: $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$

Deci, reacţia globală a celulei este diferenţa:

Total (D – S): $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

Potenţialul celulei

O pilă în care reacţia globală nu a atins echilibrul chimic poate efectua lucru electric pe măsură ce reacţia trimite electroni într-un circuit exterior. Lucrul pe care un transfer dat de electroni îl poate realiza depinde de diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi. Această diferenţă de potenţial se numeşte **tensiunea electromotoare a celulei** (tem) şi se măsoară în volţi (V). Când tensiunea electromotoare este mare, un număr mare de electroni care trec între electrozi pot efectua o cantitate mare de lucru electric; când tensiunea electromotoare este mică, acelaşi număr de electroni pot efectua doar o cantitate mică de lucru. O celulă în care reacţia globală este la echilibru, nu poate efectua nici un lucru şi atunci tensiunea electromotoare este zero.

Conform celor prezentate în §4.8, se ştie că lucrul electric maxim pe care un sistem (celula) îl poate efectua este dat de valoarea lui ΔG şi, în particular că, pentru un proces spontan (în care atât ΔG cât şi w sunt negative),

$$w_{e,max} = \Delta G \text{ la temperatură şi presiune constante} \qquad (10)$$

Prin urmare, pentru a efectua măsurători termodinamice asupra celulei prin măsurarea lucrului pe care aceasta îl generează, trebuie să ne asigurăm că ea funcţionează reversibil. Numai atunci lucrul produs este maxim şi numai atunci se poate folosi ec. 10 pentru corelarea lucrului cu ΔG. Prin urmare,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru măsurarea lui ΔG, trebuie să ştim dacă celula funcţionează reversibil, la o anumită compoziţie, constantă. Ambele condiţii sunt îndeplinite prin măsurarea tensiunii electromotoare când este exact compensată de o sursă de tensiune conectată în opoziţie, astfel că reacţia celulei are loc reversibil şi compoziţia este constantă (de fapt, reacţia celulei este echilibrată de sarcină). Diferenţa de potenţial se numeşte **potenţialul celulei la curent zero** E (numit uzual "tensiune electromotoare" sau tem a pilei).

Relaţia dintre E şi $\Delta_r G$

Relaţia dintre energia Gibbs de reacţie şi tensiunea electromotoare a pilei este:

$$-\nu FE = \Delta_r G \qquad (11)$$

Mărimea F este produsul dintre e şi N_A şi se numeşte **constanta lui Faraday**:

$$F = 96{,}485 \text{ kC mol}^{-1}$$

F reprezintă sarcina unui mol de electroni. Ecuaţia 11 reprezintă legătura esenţială între măsurătorile electrice pe de o parte şi proprietăţile termodinamice pe de alta şi constituie baza discuţiei în continuare.

JUSTIFICARE

Considerăm variaţia lui G când reacţia din pilă avansează cu o cantitate infinitezimală $d\xi$ la aceeaşi compoziţie. În §9.2 s-a arătat că, la temperatură şi presiune constante, G variază conform relaţiei:

$$dG = \sum_J \mu_J dn_J = \sum_J \nu_J \mu_J d\xi$$

Energia Gibbs de reacţie $\Delta_r G$ la compoziţie specificată este:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_J \nu_J \mu_J$$

şi deci se poate scrie:

$$dG = \Delta_r G \times d\xi$$

Lucrul maxim pe care îl poate efectua o reacţie când avansează cu $d\xi$, la temperatură şi presiune constante, este deci:

$$dw_e = \Delta_r G \times d\xi$$

Acest lucru este infinitezimal, iar compoziţia sistemului rămâne constantă în timpul acestui proces.

Presupunem că reacţia avansează cu o cantitate $d\xi$; atunci o cantitate $\nu d\xi$ de electroni trebuie să treacă de la anod la catod. Sarcina totală transportată între electrozi în timpul acestui proces este $-\nu e N_A d\xi$ (întrucât $\nu d\xi$ este cantitatea de electroni, iar sarcina pe un mol de electroni este $-eN_A$). Deci, sarcina totală transportată este $-\nu F d\xi$ întrucât $eN_A = F$.

Lucrul efectuat la transportul unei sarcini infinitezimale $-\nu F d\xi$ de la anod la catod este egal cu produsul dintre sarcină şi diferenţa de potenţial E

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(vezi tabelul 2.1 şi *Anexa 3*):

$$dw_e = -\nu F d\xi \times E$$

Egalând această relaţie cu expresia pentru dG, avansarea dξ se simplifică şi se obţine ec. 11.

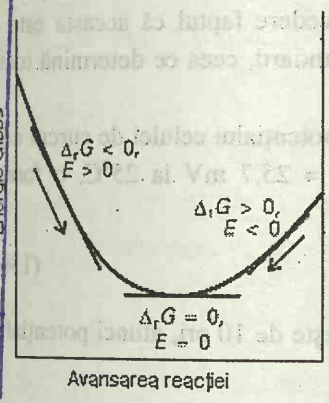


Fig. 10.11. După cum s-a explicat în capitolul 9, o reacţie spontană are loc în sensul scăderii energiei Gibbs. Exprimată prin potenţialul celulei, direcţia spontană a procesului corespunde cu o valoare pozitivă a lui E. Când reacţia celulei este la echilibru, potenţialul celulei este zero.

Din ec. 11 rezultă că, dacă se cunoaşte energia Gibbs de reacţie la o compoziţie specificată, se poate stabili tensiunea electromotoare la acea compoziţie. Notăm că o energie Gibbs de reacţie *negativă* corespunzând unei reacţii spontane a pilei, conduce la o tensiune electromotoare *pozitivă*.

Din ec. 11 mai rezultă şi că forţa motrice a unei pile (adică, potenţialul celulei) este proporţională cu *panta* graficului energiei Gibbs în funcţie de avansarea reacţiei. Este plauzibil ca o reacţie departe de echilibru (când panta este mare) să prezinte o tendinţă puternică de a genera electroni într-un circuit exterior (Fig. 10.11). Când panta se apropie de zero (şi reacţia celulei se apropie de echilibru), potenţialul celulei este mic.

Acum se poate uşor evalua potenţialul ce poate fi aşteptat pentru o celulă tipică, prin combinarea ec. 11 cu o evaluare plauzibilă a energiei Gibbs de reacţie. Aceasta variază cu compoziţia, dar într-o reacţie tipică departe de echilibru, este de ordinul de mărime al energiilor Gibbs de reacţie standard, de cca -100 kJ mol^{-1}. Prin urmare, luând $\nu = 1$, se poate aştepta ca un potenţial tipic al celulei să fie de ordinul:

$$E \approx -\frac{(-100 \times 10^3\ \mathrm{J\,mol^{-1}})}{1 \times (96 \times 10^3\ \mathrm{C\,mol^{-1}})} \approx 1\,\mathrm{V}$$

S-a folosit 1 J = 1 CV.

Ecuaţia lui Nernst

Se va corela acum potenţialul de celulă la curent nul cu activităţile participanţilor la reacţia celulei. Din ec. 9.5 se ştie că energia Gibbs de reacţie este legată de compoziţia amestecului de reacţie prin:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q \qquad \text{cu } Q = \prod_J a_J^{\nu_J}$$

Împărţind cu $-\nu F$ se obţine:

$$E = -\frac{\Delta_r G^\theta}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

Primul termen din partea dreaptă a acestei ecuaţii se numeşte **potenţialul standard al celulei** şi se notează cu E^θ:

$$-\nu F E^\theta = \Delta_r G^\theta \tag{12}$$

Adică, *potenţialul standard al celulei este energia Gibbs standard a reacţiei exprimată ca un potenţial (în volţi)*. Rezultă că:

$$E = E^\theta - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \tag{13a}$$

Din această expresie se observă că potenţialul standard al celulei poate fi

B. C. U. „M. EMINESCU" IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

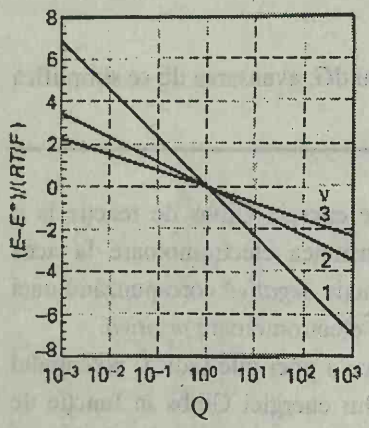


Fig. 10.12. Variaţia potenţialului celulei cu valoarea câtului de reacţie pentru reacţia celulei, pentru diferite valori ale lui ν (numărul de electroni transferaţi). La 25°C, RT/F = 25,69 mV, astfel că scara verticală se referă la multiplii acestei valori.

interpretat ca potenţialul celulei la curent nul, când toţi reactanţii şi produşii se află în stările lor standard, pentru că atunci toate activităţile sunt 1 şi deci Q = 1, iar $\ln Q$ = 0. Trebuie avut totuşi în vedere faptul că aceasta este o formă mascată a energiei Gibbs de reacţie standard, ceea ce determină toate aplicaţiile sale.

Ecuaţia 13a este **ecuaţia Nernst** pentru potenţialul celulei de curent nul, la orice compoziţie a celulei. Întrucât RT/F = 25,7 mV la 25°C, o formă practică a acestei ecuaţii este:

$$E = E^\theta - \frac{25{,}7\,\text{mV}}{\nu}\ln Q \qquad (13b)$$

Pentru o reacţie în care ν = 1, dacă Q creşte de 10 ori, atunci potenţialul celulei scade cu 59,2 mV (Fig. 10.12).

Pile de concentraţie

Ecuaţia Nernst poate fi folosită pentru deducerea unei expresii pentru potenţialul unei pile de concentraţie de electrolit. Considerăm celula:

$$\text{M}\,|\,\text{M}^+(\text{aq, S})\,||\,\text{M}^+(\text{aq, D})\,|\,\text{M}$$

unde soluţiile S şi D au molalităţi diferite. Reacţia este:

$$\text{M}^+(\text{aq, D}) \rightarrow \text{M}^+(\text{aq, S}) \qquad Q = \frac{a_\text{S}}{a_\text{D}} \qquad \nu = 1$$

Potenţialul standard este zero, întrucât pila nu poate trimite un curent prin circuit când cele două compartimente de electrod sunt identice (şi anume $\Delta_r G^\theta$ = 0 pentru reacţia respectivă). Prin urmare, potenţialul când compartimentele au concentraţii diferite este:

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_\text{S}}{a_\text{D}} \approx -\frac{RT}{F}\ln\frac{m_\text{S}}{m_\text{D}} \qquad (14)$$

Dacă D este soluţia cea mai concentrată, atunci $E > 0$. Din punct de vedere fizic, potenţialul pozitiv provine din faptul că ionii pozitivi tind să fie reduşi, atrăgând astfel electroni de la electrod şi acest proces este predominant în compartimentul de electrod cu soluţie mai concentrată, din partea dreaptă.

Un exemplu important de sistem membrană care seamănă cu această descriere este peretele celulei biologice, care este mai permeabil la ionii de K^+ decât la ionii de Na^+ sau Cl^-. Concentraţia de K^+ din interiorul celulei este de 20-30 de ori mai mare decât în afară şi este menţinută la acest nivel printr-o operaţie specifică de pompare, susţinută de ATP şi catalizată de un sistem de enzime.

Din ec. 14 rezultă că diferenţa de potenţial dintre cele două părţi se prevede a fi:

$$E = -(25{,}7\,\text{mV}) \times \ln\frac{1}{20} = +77\,\text{mV}$$

Această valoare concordă destul de bine cu măsurătorile experimentale.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diferenţa de potenţial transmembranar joacă un rol deosebit de interesant în transmiterea impulsului nervos. Pompele de potasiu şi sodiu există în întreg sistemul nervos şi atunci când nervul este inactiv, există o concentraţie mare de K^+ în interiorul celulei şi o concentraţie mare de ioni Na^+ în afara ei. Diferenţa de potenţial prin peretele celular este de cca. 70 mV. Când peretele celulei este supus la un impuls de cca. 20 mV, structura membranei se modifică şi devine permeabilă pentru Na^+. Aceasta produce o scădere a potenţialului membranei, când ionii Na^+ pătrund în interiorul celulei. Variaţia diferenţei de potenţial afectează porţiunea alăturată peretelui celular şi pulsul de potenţial în scădere trece prin nerv. În urma pulsului, pompa de sodiu şi potasiu reface diferenţa de concentraţie gata pregătită pentru pulsul următor.

Celule la echilibru

De mare importanţă în electrochimie este un caz special al ecuaţiei Nernst. Considerăm că reacţia a atins echilibrul; atunci $Q = K$, unde K este constanta de echilibru a reacţiei. Dar, o reacţie la echilibru nu poate efectua lucru, şi deci ea generează o diferenţă de potenţial zero între electrozii unei pile galvanice. Prin urmare, punând $E = 0$ şi $Q = K$ în ecuaţia Nernst se obţine:

$$\ln K = \frac{\nu F E^\theta}{RT} \qquad (15)$$

Această ecuaţie deosebit de importantă ne permite să evaluăm constantele de echilibru din potenţialele standard măsurate. De exemplu, întrucât potenţialul standard al pilei Daniell este:

$$Zn(s)\,|\,ZnSO_4(aq)\,||\,CuSO_4(aq)\,|\,Cu(s) \qquad E^\theta = +1{,}10\ V$$

constanta de echilibru pentru reacţia $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$ (pentru care $\nu = 2$) este $K = 1{,}5\times10^{37}$. Se trage concluzia că înlocuirea cuprului din soluţie de către zinc are loc practic complet.

10.5. Potenţiale standard

O celulă galvanică este o combinaţie de doi electrozi, din care fiecare poate fi considerat ca aducând o contribuţie caracteristică la potenţialul total al celulei. Deşi nu este posibil să se măsoare contribuţia fiecărui electrod, se poate defini potenţialul unuia din electrozi ca având un potenţial zero, şi apoi pe această bază, să se atribuie valorile celorlalţi. Electrodul selectat special este **electrodul standard de hidrogen** (ESH):

$$Pt\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(aq) \qquad E^\theta = 0 \text{ la orice temperatură}$$

Potenţialul standard E^θ al celuilalt cuplu este atribuit prin construcţia celulei, în care el este electrodul din dreapta, iar electrodul standard de hidrogen este electrodul din stânga. De exemplu, potenţialul standard al cuplului Ag^+/Ag este potenţialul standard al următoarei pile:

$Pt\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(aq)\,||\,Ag^+(aq)\,|\,Ag(s)$

$E^\theta(Ag^+/Ag) = E^\theta = +0{,}80$ V la 25°C

La fel, potenţialul standard al cuplului AgCl/Ag, Cl^- este potenţialul standard al pilei:

$Pt\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(aq)\,||\,Cl^-(aq)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)$

$E^\theta(AgCl/Ag, Cl^-) = E^\theta = +0{,}22$ V la 25°C

(În continuare, toate valorile se vor referi la 298 K). Deşi potenţialul standard se scrie de obicei referitor la o semi-reacţie, de exemplu:

$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$

$E^\theta(AgCl/Ag, Cl^-) = +0{,}22$ V

trebuie înţeles că aceste ecuaţii sunt prescurtări pentru:

$AgCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow Ag(s) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad E^\theta = +0{,}22$ V

şi că potenţialul standard este determinat atât de proprietăţile electrodului de hidrogen, cât şi de speciile la care se referă potenţialul.

O trăsătură importantă a potenţialelor de celulă standard şi a potenţialelor standard este că ele sunt proprietăţi *intensive* şi rămân neschimbate dacă ecuaţia chimică pentru reacţia celulei sau o semi-reacţie este multiplicată cu un factor numeric. Un factor numeric creşte valoarea energiei Gibbs standard de reacţie, dar creşte şi numărul de electroni transferaţi cu acelaşi factor şi, datorită ec. 12, valoarea lui E^θ rămâne neschimbată. Rezultă că putem scrie:

$2AgCl(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + 2Cl^-(aq)$

$E^\theta(AgCl/Ag, Cl^-) = +0{,}22$ V

potenţialul standard a rămas la aceeaşi valoare ca în expresia dată mai sus.

Potenţialul standard al unei celule în funcţie de potenţialele de reducere

Potenţialul standard al unei celule poate fi calculat prin diferenţa potenţialelor standard. Această regulă rezultă din faptul că o celulă, ca de exemplu:

$Ag(s)\,|\,Ag^+(aq)\,||\,Cl^-(aq)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)$

este echivalentă cu două celule unite:

$Ag(s)\,|\,Ag^+(aq)\,||\,H^+(aq)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt$

$Pt\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(aq)\,||\,Cl^-(aq)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)$

Potenţialul total al acestei celule compuse, şi deci al celulei de interes este:

$E^\theta = E^\theta(AgCl/Ag, Cl^-) - E^\theta(Ag^+/Ag) = -0{,}58$ V

Potenţialele de reducere standard din tabelul 10.5 pot fi folosite în acelaşi fel, iar potenţialul de celulă standard este diferenţa dreapta-stânga a potenţialelor standard corespunzătoare. Întrucât $\Delta G^\theta = -\nu F E^\theta$, rezultă că, dacă $E^\theta > 0$, reacţia din celula corespunzătoare este spontană în direcţia scrisă

Tabelul 10.5. Potenţiale standard la 298 K

Cuplul	E^θ/V
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	−0,76
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	−2,71

($K > 1$).

Exemplul 10.9. *Identificarea direcţiei spontane a unei reacţii*

Una din reacţiile importante de coroziune în mediu acid este:

$$Fe(s) + 2H^+(aq) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

Constanta de echilibru favorizează formarea $Fe^{2+}(aq)$?

Metoda. Trebuie să decidem dacă potenţialul standard pentru reacţia scrisă este pozitiv, întrucât o valoare pozitivă implică ΔG^θ negativ şi deci $K > 1$. Semnul potenţialului celulei se găseşte prin identificarea semi-reacţiei care determină reacţia globală şi luând apoi potenţialele lor standard din tabelul 10.5 din volumul de *Probeme*.

Rezolvare. Cele două semi-reacţii de reducere sunt:

(a) $Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ $\quad E^\theta = -0{,}44$ V

(b) $2H^+(aq) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$ $\quad E^\theta = +1{,}23$ V

Diferenţa (b) – (a) este:

$$Fe(s) + 2H^+(aq) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2O(l) \qquad E^\theta = +1{,}67 \text{ V}$$

Prin urmare, întrucât $E^\theta > 0$, reacţia are $K > 1$, favorizând produşii.

Comentariu. Reamintim observaţia anterioară conform căreia ecuaţia chimică pentru o semi-reacţie poate fi înmulţită cu orice factor, fără a afecta potenţialul său standard.

Exerciţiul E10.9. Poate zincul să înlocuiască cuprul din soluţie (adică să reducă ionii Cu^{2+} la cuprul metalic) dacă ionii au activitatea egală cu unitatea ? [Da]

Exemplul 10.10. *Calcularea unei constante de echilibru*

Să se calculeze constantele de echilibru pentru disproporţionarea $2Cu^+(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$ la 298 K.

Metoda. Se calculează potenţialul standard pentru celula cu reacţia de interes şi apoi se foloseşte ec. 15. Pentru aceasta, se exprimă reacţia globală ca diferenţa a două semi-reacţii de reducere şi apoi se găsesc potenţialele standard corespunzătoare din tabelul 10.5 din cartea de *Probleme*.

Rezolvare. Semi-reacţiile şi potenţialele standard cerute sunt:

D: $Cu(s) \mid Cu^+(aq)$ $\quad Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^\theta = +0{,}52$ V

S: $Pt \mid Cu^{2+}(aq), Cu^+(aq)$ $\quad Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$ $\quad E^\theta = +0{,}15$ V

Potenţialul de celulă standard este deci:

$$E^\theta = +0{,}52 \text{ V} - 0{,}15 \text{ V} = +0{,}37 \text{ V}$$

Atunci, întrucât $\nu = 1$,

$$\ln K = \frac{0{,}37\text{V}}{0{,}02569\text{V}} = 14{,}4$$

Deci, $K = 1{,}8 \times 10^6$.

Comentariu. Echilibrul este puternic deplasat spre dreapta, deci Cu^+

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

disproporţionează practic total în soluţie.

Exerciţiul E10.10. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacţia $Sn^{2+}(aq) + Pb(s) \rightarrow Sn(s) + Pb^{2+}(aq)$ la 298 K. [2,0]

Dependenţa de compoziţie a potenţialelor individuale

Se ştie că potenţialul total al celulei depinde de compoziţie conform ecuaţiei Nernst, ec. 13. Ecuaţii similare pot fi scrise pentru potenţialele de reducere individuale. De exemplu, potenţialul unui electrod Ag^+/Ag la o activitate arbitrară a ionului Ag^+ este dat de expresia:

$$E(Ag^+/Ag) = E^\theta(Ag^+/Ag) - \frac{RT}{F}\ln Q$$

unde Q este câtul de reacţie pentru semi-reacţia:

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s) \qquad Q = \frac{1}{a(Ag^+)} \qquad \nu = 1$$

JUSTIFICARE

Considerăm o celulă în care electrodul din stânga este un electrod standard de hidrogen. De exemplu, reacţia din celula:

$$Pt\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(aq)\,||\,Ag^+(aq)\,|\,Ag(s)$$

este:

$$H_2(g) + 2Ag^+(aq) \rightarrow 2H^+(aq) + 2Ag(s) \qquad Q = \frac{a(H^+)^2}{(f_{H_2}/p^\theta)a(Ag^+)^2} \qquad \nu = 2$$

Ecuaţia Nernst este:

$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F}\ln Q = E^\theta(Ag^+/Ag) - \frac{RT}{2F}\ln Q$$

Dacă electrodul de hidrogen are compoziţia standard, $a(H^+) = 1$ şi $f_{H_2} = p^\theta$; dar, electrodul Ag^+/Ag are o compoziţie arbitrară. În aceste condiţii:

$$Q = \frac{1}{a(Ag^+)^2}$$

iar potenţialul celulei poate fi considerat ca provenind numai de la electrodul Ag^+/Ag. Se poate atunci scrie:

$$E(Ag^+/Ag) = E^\theta(Ag^+/Ag) - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{1}{a(Ag^+)^2}\right)$$

$$= E^\theta(Ag^+/Ag) - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{1}{a(Ag^+)}\right)$$

Aceeaşi expresie se obţine scriind semi-reacţia de la electrodul din stânga ca reducere:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s) \qquad Q = \frac{1}{a(Ag^+)} \qquad \nu = 1$$

şi folosind direct ecuaţia Nernst:

$$E(Ag^+/Ag) = E^\theta(Ag^+/Ag) - \frac{RT}{F}\ln Q$$

cum s-a arătat mai sus.

Exemplul 10.11. *Calculul variaţiei potenţialului la un electrod*

Să se calculeze variaţia potenţialului unui electrod argint/clorură de argint, când se adaugă un exces de soluţie 0,010 mol kg^{-1} KCl(aq) la 298 K. Activitatea ionilor Cl^- este $1{,}3\times10^{-5}$ într-o soluţie saturată de clorură de argint la această temperatură.

Metoda. Calculul se bazează pe folosirea ecuaţiei Nernst pentru un electrod de argint/clorură de argint şi pe exprimarea variaţiei de potenţial când se modifică activitatea ionilor Cl^-. Este dată activitatea lor într-o soluţie saturată de clorură de argint; în cazul de faţă activitatea ionilor Cl^- în soluţia apoasă de clorură de potasiu poate fi găsită în tabelul 10.4. Începem prin scrierea semi-reacţiei pentru electrod şi a ecuaţiei Nernst corespunzătoare; apoi se stabileşte ecuaţia pentru variaţia de potenţiale cerută.

Rezolvare. Semi-reacţia este:

$$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad Q = a(Cl^-) \qquad \nu = 1$$

iar ecuaţia Nernst este deci:

$$E(AgCl/Ag,Cl^-) = E^\theta(AgCl/Ag,Cl^-) - \frac{RT}{F}\ln a(Cl^-)$$

Variaţia de potenţial când activitatea ionilor Cl^- se modifică de la a_1 la a_2 este prin urmare:

$$\Delta E = -\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right)$$

Coeficientul de activitate mediu este 0,906 pentru 0,010 mol kg^{-1} KCl(aq), deci: $a = 0{,}00906$. Variaţia potenţialului de electrod este atunci:

$$\Delta E = -(25{,}69\,mV)\times\ln\left(\frac{0{,}00906}{1{,}3\times10^{-5}}\right) = -0{,}17\,V$$

Comentariu. Activitatea ionilor Cl^- într-o soluţie saturată de AgCl(aq) se deduce din constanta de solubilitate: $a(Cl^-) = (K_s)^{1/2}$.

Exerciţiul E10.11. Să se calculeze ΔE când se adaugă o soluţie 0,05 mol kg^{-1} KCl(aq) în compartimentul electrodului de calomel la 298 K (pentru care iniţial, $a = 8{,}7\times10^{-7}$). [–0,28 V]

Exemplul 10.12. *Calcularea dependenţei de presiune a potenţialului de electrod*

Se barbotează clor gazos pe un electrod de platină scufundat într-o soluţie apoasă de clorură de sodiu la 298 K. Să se calculeze variaţia de potenţial a electrodului când

presiunea clorului creşte de la 1,0 atm la 2,0 atm.

Metoda. Procedeul este similar cu cel din exemplul precedent. Ca mai înainte, se scrie semi-reacţia şi cătul de reacţie şi apoi se stabileşte ecuaţia Nernst pentru potenţialul de electrod. Se exprimă diferenţa de potenţial provenită din variaţia de presiune pe baza ecuaţiei Nernst şi apoi se substituie datele. Pentru simplitate, se presupune că gazul se comportă perfect la presiunile specificate şi deci se înlocuiesc fugacităţile cu presiuni.

Rezolvare. Semi-reacţia de electrod este:

$$Cl_2(g)+2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq) \qquad Q=\frac{a(Cl^-)^2}{f_{Cl_2}/p^\theta} \qquad \nu=2$$

Prin urmare:

$$E(Cl_2/Cl^-)=E^\theta(Cl_2/Cl^-)-\frac{RT}{2F}\ln Q$$

$$=E^\theta(Cl_2/Cl^-)-\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{a(Cl^-)^2}{f_{Cl_2}/p^\theta}\right)$$

Când presiunea (fugacitatea) clorului variază de la p_1 la p_2, variaţia de potenţial este:

$$\Delta E=\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

Prin urmare, variaţia de potenţial la 298 K (RT/F = 25,69 mV) este:

$$\Delta E=\tfrac{1}{2}\times(25{,}69\text{ mV})\times\ln 2{,}0=+8{,}9\text{ mV}$$

Comentariu. Potenţialul creşte când creşte presiunea gazului, pentru că echilibrul se deplasează de la $Cl_2(g)$ spre $Cl^-(aq)$ şi atracţia rezultantă a electronilor de la electrod îl face mai pozitiv.

Exerciţiul E10.12. Să se deducă o expresie pentru potenţialul unui electrod la care semi-reacţia este $G_2(g) + 4e^- \rightarrow 2G^{2-}(aq)$. [$E = E^\theta - (RT/2F)\ln a(p^\theta/f)^{1/2}$]

În final, pentru un electrod redox, ecuaţia Nernst devine:

$$E(Fe^{3+},Fe^{2+})=E^\theta(Fe^{3+},Fe^{2+})-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a(Fe^{2+})}{a(Fe^{3+})}\right)$$

Ecuaţia implică faptul că o creştere a concentraţiei ionilor Fe^{3+} tinde să crească potenţialul de electrod, iar o creştere a concentraţiei de Fe^{2+} tinde să-l scadă. Totuşi, marea importanţă a acestei ecuaţii constă în aceea că, în loc să se trateze diferenţa de potenţial ca provenind din echilibru, putem imagina *controlul* echilibrului prin modificarea potenţialului de electrod. Dacă potenţialul de celulă:

$$ESH\,||\,Fe^{3+}(aq),\,Fe^{2+}(aq)\,|\,Pt$$

este $E(Fe^{3+}, Fe^{2+})$, sau o valoare corespunzătoare dacă electrodul din stânga nu este ESH, atunci concentraţiile speciilor oxidată şi redusă se vor modifica, astfel încât $a(Fe^{2+})/a(Fe^{3+})$ să aibă o valoare care să satisfacă ecuaţia pentru

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

E. Aceasta ne dă un control electrochimic al compoziţiei soluţiilor.

Măsurarea potenţialelor de reducere standard

Procedeul pentru măsurarea unui potenţial standard poate fi ilustrat prin considerarea unui caz specific, electrodul de clorură de argint. Măsurarea se face pe o **celulă Harned**:

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2(g)}\,|\,\mathrm{HCl(aq)}\,|\,\mathrm{AgCl(s)}\,|\,\mathrm{Ag(s)}$$

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{AgCl(s)} \rightarrow \mathrm{HCl(aq)} + \mathrm{Ag(s)}$$

pentru care:

$$E = E^{\theta}(\mathrm{AgCl/Ag,Cl^-}) - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a(\mathrm{H^+})a(\mathrm{Cl^-})}{(f_{\mathrm{H_2}}/p^{\theta})^{1/2}}\right) \qquad (16)$$

Se va considera $f_{\mathrm{H_2}} = p^{\theta}$. Activităţile pot fi exprimate prin molalităţile m, iar coeficientul de activitate $\gamma_{\pm}$ prin ec. 6:

$$E = E^{\theta}(\mathrm{AgCl/Ag,Cl^-}) - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{m}{m^{\theta}}\right)^2 - \frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm}^2$$

Această expresie se rearanjează în forma:

$$E + \frac{2RT}{F}\ln\left(\frac{m}{m^{\theta}}\right) = E^{\theta}(\mathrm{AgCl/Ag,Cl^-}) - \frac{2RT}{F}\ln\gamma_{\pm} \qquad (17a)$$

Din legea limită Debye-Hückel, pentru un electrolit 1:1:

$$\ln\gamma_{\pm} \propto (m/m^{\theta})^{1/2}$$

(logaritmul natural folosit aici este proporţional cu logaritmul zecimal care apare în ec. 6). Prin urmare, cu constanta de proporţionalitate din această relaţie scrisă A', se obţine:

$$E + \frac{2RT}{F}\ln\left(\frac{m}{m^{\theta}}\right) = E^{\theta}(\mathrm{AgCl/Ag,Cl^-}) + \frac{2A'RT}{F} \times \left(\frac{m}{m^{\theta}}\right)^{1/2} \qquad (17b)$$

(În calcule precise, termenul $m^{1/2}$ este adus în stânga, iar în partea dreaptă se foloseşte un termen corectiv de ordinul doi din legea Debye-Hückel extinsă). Expresia din stânga este evaluată la o serie de molalităţi, reprezentată în funcţie de $m^{1/2}$ şi extrapolată la $m = 0$. Ordonata la origine (la $m^{1/2} = 0$) este valoarea lui E^{θ} (AgCl/Ag, $\mathrm{Cl^-}$).

Exemplul 10.13. *Determinarea potenţialului standard al unei celule*

Potenţialul celulei $\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnCl_2(aq},m)\,|\,\mathrm{AgCl(s)}\,|\,\mathrm{Ag}$ la 25°C are următoarele valori:

$m/(10^{-3}m^{\theta})$	0,772	1,253	1,453	3,112	6,022
E/V	1,2475	1,2289	1,2235	1,1953	1,1742

Să se determine potenţialul standard al celulei .

Metoda. Se procedează ca mai sus. Se scrie mai întâi ecuaţia Nernst pentru celulă şi apoi se exprimă activităţile care apar în Q prin coeficientul mediu de activitate. Acesta se poate lua proporţional cu $(m/m^{\theta})^{1/2}$ folosind legea limită Debye-Hückel. Totuşi, nu

este nevoie să se scrie toate constantele, întrucât potenţialul de celulă standard se obţine prin extrapolare, aşa cum s-a explicat în text.

Rezolvare. Reacţia celulei este:

$$Zn(s) + 2AgCl(s) \rightarrow 2Ag(s) + ZnCl_2(aq) \quad \nu = 2$$

Ecuaţia Nernst este prin urmare:

$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F}\ln a(Zn^{2+})a(Cl^-)^2$$

Activităţile sunt legate de molalitatea m a $ZnCl_2$ prin:

$$a(Zn^{2+})a(Cl^-)^2 = \gamma_\pm^{\ 3}\, m(Zn^{2+})m(Cl^-)^2/m^{\theta 3} = 4\gamma_\pm^{\ 3}/m^{\theta 3}$$

Ecuaţia Nernst devine:

$$E + \frac{3RT}{2F}\ln\left(\frac{m}{m^\theta}\right) + \frac{RT}{2F}\ln 4 = E^\theta + C(m/m^\theta)^{1/2}$$

unde C cuprinde mai multe constante provenite din legea limită. Folosind $RT/2F$ = 0,01285 V (din coperta interioară din faţă) se construieşte următorul tabel:

$m/(10^{-3}m^\theta)$	0,772	1,253	1,453	3,112	6,022
$\{m/(10^{-3}m^\theta)\}^{1/2}$	0,879	1,119	1,205	1,764	2,454
$E/\text{V} + 0{,}03854\times\ln(m/m^\theta)$					
$+ 0{,}01285\ln 4$	0,9891	0,9892	0,9895	0,9906	0,9950

Datele sunt reprezentate în Fig. 10.13; se observă că ele se extrapolează la E^θ = +0,9886 V.

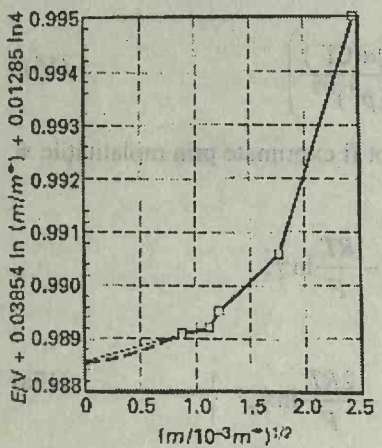


Fig. 10.13. Diagrama şi extrapolarea folosită pentru măsurarea experimentală a potenţialului de celulă standard (vezi exemplul 10.13 pentru date). Intersecţia la $m^{1/2} = 0$ este E^0.

Exerciţiul E10.13. Datele de mai jos sunt pentru celula: $Pt\,|\,H_2(g,p^\theta)\,|\,HBr(aq,m)\,|\,AgBr(s)\,|\,Ag$ la 25°C. Să se determine potenţialul de celulă standard.

$m/(10^{-4}m^\theta)$	4,042	8,444	37,19
E/V	0,47381	0,43636	0,36173

[+0,071 V]

Măsurarea coeficienţilor de activitate

Potenţialul standard al unui electrod dintr-o celulă odată cunoscut, se poate determina activităţile ionilor în raport cu care el este reversibil, prin măsurarea potenţialului celulei cu ionii la concentraţia de studiat. De exemplu, coeficientul de activitate mediu al ionilor în acid clorhidric de molalitate m se obţine din ec. 17a în forma:

$$\ln\gamma_\pm = \frac{E^\theta(AgCl/Ag,Cl^-) - E}{2RT/F} - \ln\left(\frac{m}{m^\theta}\right) \qquad (17c)$$

cu E măsurat experimental.

APLICAŢII ALE POTENŢIALELOR STANDARD

Măsurarea potenţialului de celulă la curent nul este o sursă convenabilă de date pentru energii Gibbs, entalpii şi entropii de reacţie. Practic, se determină valorile standard ale acestor mărimi.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

10.6. Serii electrochimice

S-a arătat că pentru două cupluri redox, Ox_1/Red_1 şi Ox_2/Red_2 şi celula:

$$Red_1, Ox_1 \,||\, Red_2, Ox_2 \qquad E^\theta = E_2^\theta - E_1^\theta$$

reacţia celulei:

$$Red_1 + Ox_2 \rightarrow Ox_1 + Red_2$$

este spontană în acest sens dacă $E^\theta > 0$ şi deci, dacă $E_2^\theta > E_1^\theta$. Întrucât în reacţia celulei, Red_1 reduce pe Ox_2 se poate trage concluzia că:

Red_1 are o tendinţă termodinamică de a reduce Ox_2, dacă E_1^θ este mai mare decât E_2^θ.

Mai scurt: *cel mic reduce pe cel mare*. De exemplu:

$$E^\theta(Zn^{2+}, Zn) = -0{,}76\ V < E^\theta(Cu^{2+}, Cu) = +0{,}34\ V$$

şi deci Zn are o tendinţă termodinamică de a reduce Cu^{2+}. Deci reacţia:

$$Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$$

este de aşteptat să aibă $K > 1$ (de fapt, cum s-a văzut, $K = 1{,}5\times10^{37}$ la 298 K)

Tabelul 10.6 prezintă o parte din **seria electrochimică** a elementelor, cuplurile lor redox fiind aranjate în ordinea creşterii puterii lor reducătoare. Specia redusă a unui cuplu cu un potenţial standard mai mic poate reduce specia oxidată a cuplurilor cu potenţiale standard mai mari. Aceasta este o concluzie calitativă. Valoarea cantitativă a lui K se obţine apoi pe baza calculelor prezentate anterior. De exemplu, pentru a calcula dacă zincul poate dezlocui magneziul din soluţii apoase la 298 K, constatăm că dezlocuirea magneziului este de fapt reducerea ionilor săi. Totuşi, din tabelul 10.6 se observă că cuplul Zn^{2+}/Zn este situat mai sus decât cuplul Mg^{2+}/Mg. Prin urmare, zincul nu poate reduce ionii de magneziu. Dar, chiar pentru reacţii favorabile termodinamic pot exista factori cinetici care să conducă la viteze foarte mici de reacţie.

Tabelul 10.6*. Seria electrochimică a metalelor

Cele mai puţin reducătoare
Aur
Platina
Argint
Mercur
Cupru
(Hidrogen)
Plumb
Staniu
Nichel
Fier
Zinc
Crom
Aluminiu
Magneziu
Sodiu
Calciu
Potasiu
Cele mai puternic reducătoare

* Seria completă este menţionată în tabelul 10.5 din volumul de *Probleme*.

10.7. Constante de solubilitate

Solubilitatea s (sau molalitatea unei soluţii saturate) a unei săruri greu solubile MX poate fi tratată cu ajutorul echilibrului:

$$MX(s) \rightleftharpoons M^+(aq) + X^-(aq) \qquad K_s = a(M^+)a(X^-)$$

unde activităţile sunt de la echilibru (adică în soluţia saturată) şi s-a folosit $a = 1$ pentru solidul pur. Constanta de echilibru K_s se numeşte **constanta de solubilitate** (se mai obişnuieşte şi denumirea de produs de solubilitate) a sării. Dacă solubilitatea este atât de mică încât $\gamma_\pm \approx 1$ chiar în soluţia saturată, se poate scrie $a = m/m^\theta$; în plus, întrucât ambele molalităţi sunt egale cu s într-o soluţie saturată, se poate conchide că:

$$K_s \approx \left(\frac{s}{m^\theta}\right)^2$$

şi atunci:

BCU IASI / CENTRUL DE DOCUMENTARE

$$s \approx (K_s)^{1/2} \times m^\theta \qquad (18)^\circ$$

Rezultă că se poate evalua s din potenţialul standard al unei celule, cu o reacţie corespunzătoare echilibrului de solubilitate.

Exemplul 10.14. *Evaluarea solubilităţii din date electrochimice*

Să se evalueze solubilitatea AgCl(s) din datele potenţialului de celulă la 298 K.

Metoda. Trebuie să găsim o combinaţie de electrozi care să reproducă echilibrul de solubilitate şi apoi să identificăm constanta de solubilitate cu constanta de echilibru a reacţiei celulei. Solubilitatea se obţine dintr-o ecuaţie similară ec. 18.

Rezolvare. Echilibrul de solubilitate este:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_s = a(Ag^+)a(Cl^-)$$

şi din exemplul 10.6 s-a văzut că el poate fi exprimat ca diferenţa dintre următoarele două semi-reacţii:

$$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad E^\theta = +0{,}22\ V$$
$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s) \qquad E^\theta = +0{,}80\ V$$

Potenţialul celulei este deci –0,58 V. Atunci, înlocuind $\nu = 1$, rezultă:

$$\ln K_s = \frac{\nu E^\theta}{RT/F} = \frac{1 \times (-0{,}58\,V)}{2{,}5693 \times 10^{-2}\,V} = -23$$

Prin urmare, $K_s = 1{,}8 \times 10^{-10}$ şi $s = 1{,}3 \times 10^{-5}$ mol kg^{-1}.

Exerciţiul E10.14. Să se calculeze constanta de solubilitate şi solubilitatea clorurii de mercur (I) la 298 K. (*Indicaţie.* Ionul mercur (I) este sub forma speciei diatomice Hg_2^{2+}). [$1{,}3 \times 10^{-18}$; $6{,}9 \times 10^{-7}$ mol kg^{-1}]

10.8. Măsurarea pH-ului şi p*K*-ului

Potenţialul unui electrod de hidrogen:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad Q = \frac{f_{H_2}/p^\theta}{a(H^+)^2} \qquad \nu = 2 \qquad (19a)$$

este

$$E(H^+/H_2) = E^\theta(H^+/H_2) - \frac{RT}{2F}\ln Q = \frac{RT}{F}\ln\frac{a(H^+)}{(f_{H_2}/p^\theta)^{1/2}} \qquad (19b)$$

Această expresie are sens fizic. Creşterea activităţii ionilor de hidrogen (prin scăderea pH-ului, întrucât pH = –log $a(H^+)$) creşte tendinţa ionilor pozitivi de a se descărca la electrod, astfel că este de aşteptat ca potenţialul său să devină mai pozitiv. Întrucât activitatea ionului se află la numărătorul termenului logaritmic, ecuaţia prevede că E creşte cu creşterea $a(H^+)$.

Potenţialul electrodului de hidrogen este direct proporţional cu pH-ul soluţiei. Într-adevăr, dacă $f = p^\theta$ (astfel că fugacitatea hidrogenului este 1 bar) se poate folosi:

$$\ln a(H^+) = \ln 10 \times \log a(H^+) = -2{,}303\,pH$$

pentru a se obţine:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E(H^+/H_2) = -\frac{2{,}303RT}{F} \times pH \qquad (20a)$$

La 25°C, când $RT/F = 25{,}62$ mV, această relaţie devine:

$$E(H^+/H_2) = -59{,}16 \text{ mV} \times pH \qquad (20b)$$

Deci, scăderea pH-ului cu o unitate, creşte potenţialul de electrod cu 59 mV.

Determinarea pH-ului

Măsurarea pH-ului unei soluţii este simplă în principiu, pentru că se bazează pe măsurarea potenţialului unui electrod de hidrogen. Electrodul din stânga al celulei este un electrod de referinţă tipic, electrodul saturat de calomel, cu potenţialul E(cal); electrodul din dreapta este electrodul de hidrogen, cu potenţialul dat de ec. 20b.

Potenţialul celulei este deci:

$$E = (-59{,}16 \text{ mV}) \times pH - E(\text{cal}) \qquad (\text{la } 25^\circ\text{C})$$

şi deci[2]:

$$pH = \frac{E + E(\text{cal})}{(-59{,}16\,\text{mV})} \qquad (21)$$

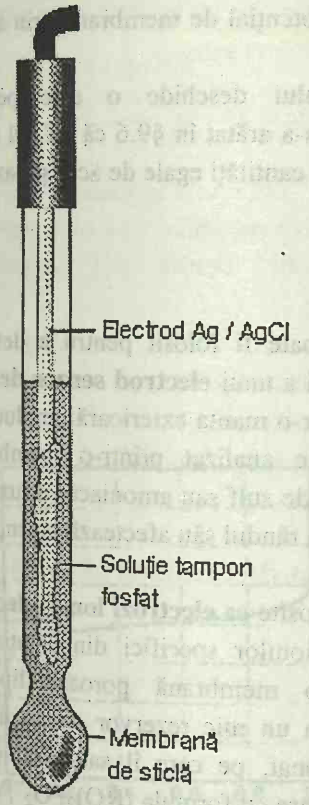


Fig. 10.14. Electrodul de sticlă. Se foloseşte de obicei împreună cu un electrod de calomel, care este în contact cu soluţia de analizat printr-o punte de sare.

În practică, metodele indirecte sunt mult mai avantajoase şi electrodul de hidrogen este înlocuit cu un **electrod de sticlă**. Acest electrod (Fig. 10.14) este sensibil la activitatea ionului de hidrogen, şi are un potenţial proporţional cu pH-ul. El este umplut cu o soluţie tampon de fosfaţi, conţinând ionii Cl^- şi, convenţional are $E = 0$ când mediul exterior este la pH = 7. Electrodul de sticlă este mai uşor de mânuit decât electrodul cu gaz şi poate fi calibrat folosind soluţii de pH cunoscut.

Răspunsul electrodului de sticlă la activitatea ionului hidroniu este rezultatul proceselor complexe de la interfaţa dintre membrana de sticlă şi soluţiile de pe fiecare parte a sa. Membrana este permeabilă pentru ionii de Na^+ şi Li^+, dar nu pentru ionii H^+. Prin urmare, diferenţa de potenţial prin membrana de sticlă trebuie să se producă printr-un mecanism diferit faţă de cel responsabil pentru potenţialele transmembranare biologice. O explicaţie a mecansimului apare la o analiză detaliată a membranei de sticlă, întrucât fiecare parte este acoperită de un strat subţire de silice hidratată (Fig. 10.15). Ionii de hidrogen din soluţia de analizat modifică acest strat într-o măsură care depinde de activitatea lor în soluţie, iar modificarea sarcinii stratului

---

[2] Definiţia practică a pH-ului unei soluţii X este:

$$pH(X) = pH(S) + \frac{FE}{2{,}3026RT}$$

unde E este potenţialul celulei:

$$Pt\,|\,H_2(g)\,|\,X(aq)\,||\,3{,}5M\ KCl(aq)\,||\,S(aq)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt$$

şi S este o soluţie cu pH standard. Standardele recunoscute curent includ o soluţie apoasă saturată de tartrat acid de potasiu, care are pH = 3,557 la 25°C, şi 0,0100 mol kg^{-1} tetraborat de sodiu, care are pH = 9,180 la aceeaşi temperatură.

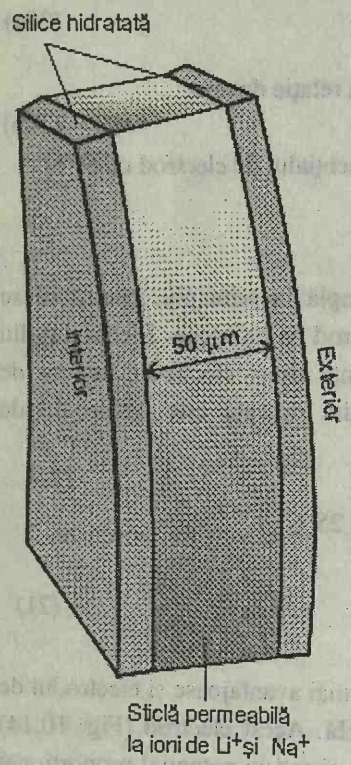


Fig. 10.15. Secțiune prin peretele unui electrod de sticlă.

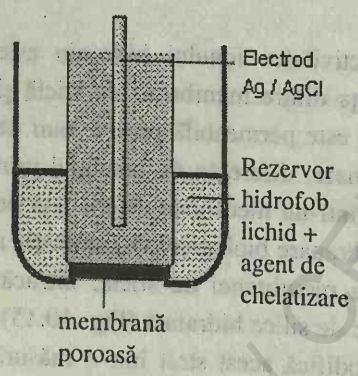


Fig. 10.16. Structura unui electrod ion-selectiv. Ionii chelatizați pot migra prin membrana lipofilă.

exterior este transmisă stratului interior prin ionii de Na^+ și Li^+ din sticlă. Activitatea ionilor hidroniu conduce la un potențial de membrană prin acest mecanism indirect.

Determinarea electrochimică a pH-ului deschide o cale pentru determinarea electrochimică a pK_a, întrucât s-a arătat în §9.6 că pK_a-ul unui acid este egal cu pH-ul unei soluții ce conține cantități egale de acid și baza sa conjugată.

Electrozi ion - selectivi

Un electrod de gaz special adaptat poate fi folosit pentru a detecta prezența unor anumite gaze. O formă simplă a unui **electrod senzor** de gaz constă dintr-un electrod de sticlă conținut într-o manta exterioară umplută cu o soluție apoasă și separat de soluția de analizat printr-o membrană permeabilă la gaz. Când un gaz ca dioxidul de sulf sau amoniacul difuzează în soluția apoasă, el îi modifică pH-ul, care la rândul său afectează potențialul electrodului de gaz.

Dispozitive ceva mai sofisticate sunt folosite ca **electrozi ion - selectivi**, care dau potențiale conform cu prezența ionilor specifici din soluția de analizat. Într-un astfel de dispozitiv, o membrană poroasă lipofilă (atrăgătoare de hidrocarburi) este atașată la un mic rezervor cu un lichid hidrofob (respinge apa) ca dioctilfenilfosfonat, pe care îl saturează (Fig. 10.16). Lichidul conține un agent de chelatizare cu formula $(RO)_2PO_2^-$, cu R un lanț hidrocarbonat de la C_8 la C_{18}, care acționează ca un agent de solubilizare pentru ionii cu care poate forma un complex. Ionii chelatizați pot să migreze prin membrana lipofilă și deci să conducă la un potențial transmembranar, care este detectat de un electrod de argint/clorură de argint din interiorul ansamblului. Astfel de electrozi sunt sensibili la o serie de specii ionice, incluzând ioni de calciu, zinc, fier, plumb și cupru.

10.9. Titrări potențiometrice

Într-o **titrare redox** forma redusă a unui ion (ex. Fe^{2+}) se oxidează prin adăugarea unui oxidant (ex. Ce^{4+}). Într-o **titrare potențiometrică** punctul stoichiometric al unei titrări redox este detectat prin înregistrarea potențialului celulei formate de un electrod de platină introdus în amestec și un alt electrod în contact electric cu amestecul printr-o punte de sare. După cum se va vedea, există o variație bruscă a potențialului celulei la punctul stoichiometric, când s-a adăugat exact cantitatea necesară pentru a oxida tot ionul redus.

Vom ilustra metoda cu reacția redox:

$$Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$$

pentru care cele două semi-reacții sunt:

$$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq) \qquad E^\theta(Ce^{4+}, Ce^{3+}) = +1{,}61 \text{ V}$$

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E^\theta(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = +0{,}77 \text{ V}$$

Constanta de echilibru pentru reacție (care are $\nu = 1$) este deci $1{,}52 \times 10^{14}$. Rezultă că Ce^{4+} este o bună alegere, întrucât el asigură ca echilibrul să

fie puternic deplasat spre produşi (Fe^{3+}). În cursul titrării, prezenţa cuplului fierului conduce la un potenţial de electrod $E(Fe^{3+}, Fe^{2+})$ iar cuplul ceriului conduce la potenţialul $E(Ce^{4+}, Ce^{3+})$. Dar aceste cupluri se află la acelaşi electrod şi deci potenţialele trebuie să fie egale (un singur electrod nu poate fi simultan la două potenţiale diferite). Prin urmare, în orice etapă a titrării, potenţialul de electrod poate fi exprimat în oricare din următoarele moduri:

$$E = E^{\theta}(Ce^{4+}, Ce^{3+}) - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a(Ce^{3+})}{a(Ce^{4+})}\right)$$

$$E = E^{\theta}(Fe^{3+}, Fe^{2+}) - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a(Fe^{2+})}{a(Fe^{3+})}\right)$$

şi poate fi folosită oricare din expresii, ce pare mai avantajoasă. Vom simplifica discuţia următoare presupunând că activităţile pot fi înlocuite prin molalităţi şi, de asemenea, se va neglija diluarea probei la adăugarea soluţiei de ceriu: acestea sunt mici complicaţii practice, care nu afectează concluziile principale.

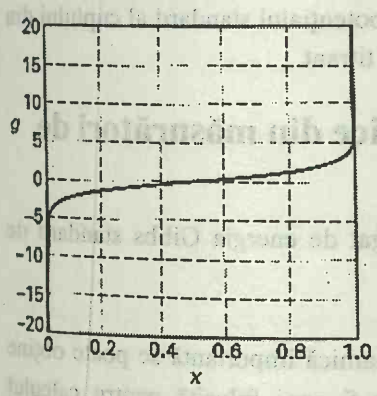


Fig. 10.17. Funcţia g din ec. 22. Această variaţie rapid - lent - rapid este frecvent întâlnită în electrochimie.

Presupunem că, iniţial, cantitatea de Fe(II) din probă este f. La adăugare de Ce(IV), această cantitate se reduce la $(1 - x)f$; simultan, cantitatea de Fe(III) creşte la xf, unde x depinde de cantitatea de Ce(IV) adăugată (dacă K ar fi infinit, xf ar fi egal cu cantitatea de oxidant adăugată). Rezultă că într-un stadiu intermediar al titrării, potenţialul electrodului este:

$$E = E^{\theta}(Fe^{3+}, Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \times g(x) \qquad \text{unde } g(x) = \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) \tag{22}$$

Funcţia g este frecvent întâlnită în electrochimie şi este reprezentată în Fig. 10.17. Ea are o valoare mare negativă când $x << 1$, este zero când $x = \frac{1}{2}$ şi creşte la o valoare mare pozitivă când $x \to 1$. O creştere iniţial rapidă, o variaţie lentă în jurul lui $x = \frac{1}{2}$ şi apoi din nou o creştere rapidă este o evoluţie caracteristică în multe măsurători electrochimice şi poate fi urmărită prin proprietăţile lui g. Un exemplu asemănător s-a prezentat la titrările acid-bază din §9.6

În contextul unei titrări potenţiometrice, forma funcţiei g indică faptul că potenţialul de electrod este iniţial puternic negativ, creşte rapid în sens pozitiv către $E^{\theta}(Fe^{3+}, Fe^{2+})$ la adăugare de Ce(IV) şi este exact egal cu acea valoare, când s-a adăugat suficient pentru a egala molalităţile (de fapt, activităţile) de Fe(II) şi Fe(III). Când se adaugă exces de Ce(IV), potenţialul creşte mai întâi încet, după care are loc a doua creştere rapidă a lui g. Linia din Fig. 10.17 părăseşte cu greu axa zero (pe scala folosită) până ce x ajunge la cca 0,98, deci punctul stoichiometric al titrării este semnalat prin creşterea bruscă a potenţialului faţă de $E^{\theta}(Fe^{3+}, Fe^{2+})$.

Când a fost adăugat suficient Ce(IV) pentru a elimina orice urmă de Fe(II), este avantajos de analizat potenţialul pe baza molalităţii Ce(IV). Dacă se adaugă o cantitate c de Ce(IV), cantitatea prezentă în soluţie după punctul stoichiometric este cca. $c - f$, întrucât, practic tot Fe(II) a fost oxidat

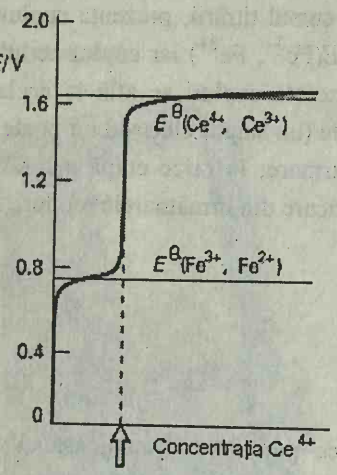


Fig. 10.18. Variația potențialului de electrod în timpul titrării Fe(II) și Ce(IV). Punctul stoichiometric este recunoscut prin variația bruscă de la potențialul standard al cuplului Fe^{3+}/Fe^{2+} la acela al cuplului Ce^{4+}/Ce^{3+}.

(constanta de echilibru fiind destul de mare). Cantitatea de Ce (III) prezentă este aproximativ egală cu f, indiferent de cât Ce(IV) s-a adăugat după punctul stoichiometric. Prin urmare, potențialul de electrod este:

$$E = E^\theta(Ce^{4+}, Ce^{3+}) + \frac{RT}{F} \times h(f) \qquad \text{unde } h(f) = \ln\left(\frac{c-f}{f}\right) \tag{23}$$

Potențialul E crește până la $E^\theta(Ce^{4+}, Ce^{3+})$ la $c = 2f$ (aproape dublu față de cantitatea de ceriu necesară pentru atingerea punctului stoichiometric), și apoi urcă doar foarte lent la adăugarea de ceriu, când $c >> f$, funcția $h \approx \ln(c/f)$, care crește foarte lent cu creșterea lui c.

Curba completă este schițată în Fig. 10.18. Este clar că punctul stoichiometric poate fi detectat notând acolo unde există o variație rapidă de potențial din apropiere de $E^\theta(Fe^{3+}, Fe^{2+})$ în apropiere de $E^\theta(Ce^{4+}, Ce^{3+})$ sau, în general, pentru alte sisteme redox, de la potențialul standard al cuplului din analit la potențialul standard al cuplului din titrant.

10.10. Funcții termodinamice din măsurători de potențiale

Potențialul de celulă standard este legat de energia Gibbs standard de reacție prin ec. 12:

$$\Delta_r G^\theta = -\nu F E^\theta$$

Prin urmare, această mărime termodinamică importantă se poate obține prin măsurarea lui E^θ. Valoarea sa poate fi apoi folosită pentru calculul energiei Gibbs de formare a ionilor, folosind convenția explicată în §10.1. De exemplu, reacția celulei:

$$H_2 \,|\, H^+(aq) \,||\, Ag^+(aq) \,|\, Ag \qquad E^\theta = +0{,}7996 \text{ V}$$

este:

$$Ag^+(aq) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H^+(aq) + Ag(s) \quad \Delta_r G^\theta = -\Delta_f G^\theta\,(Ag^+, aq)$$

Prin urmare, cu $\nu = 1$ se obține:

$$\Delta_f G^\theta\,(Ag^+, aq) = -(-FE^\theta) = +77{,}10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ca în tabelul 10.1.

Exemplul 10.15. *Evaluarea unui potențial de reducere din alte două potențiale*

Știind că potențialele standard ale cuplurilor Cu^{2+}/Cu și Cu^+/Cu sunt $E^\theta(Cu^{2+}/Cu) = +0{,}340$ V și $E^\theta(Cu^+/Cu) = +0{,}522$ V, să se evalueze $E^\theta(Cu^{2+}/Cu^+)$.

Metoda. Mai întâi, constatăm că energiile Gibbs de reacție pot fi adunate (ca în cazul folosirii legii lui Hess, cu entalpii de reacție). Prin urmare, ar trebui să convertim valorile E^θ în valori $\Delta_r G^\theta$, folosind ec. 12, să le adunăm corespunzător, și să convertim apoi $\Delta_r G^\theta$ global în valoarea E^θ căutată, folosind din nou ec. 12. Acest procedeu ocolit este necesar, după cum se va vedea pentru că, deși factorul F se simplifică, factorul ν în general nu se simplifică.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Rezolvare. Reacţiile la electrozi sunt următoarele:

(a) $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

$E^\theta = +0{,}340\ V$, deci $\Delta_r G^\theta = -2F \times 0{,}340\ V = -0{,}680\ V \times F$

(b) $Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$

$E^\theta = +0{,}522\ V$, deci $\Delta_r G^\theta = -0{,}522\ V \times F$

Reacţia căutată este:

(c) $Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$ E^θ

Întrucât (c) = (a) – (b), energia Gibbs standard a reacţiei (c) este:

$\Delta_r G^\theta = \Delta_r G_a{}^\theta - \Delta_r G_b{}^\theta = -0{,}158\ V \times F$

Prin urmare, întrucât acum $\nu = 1$,

$$E^\theta = -\frac{\Delta_r G^\theta}{F} = +0{,}158\,V$$

Comentariu. Constatăm că nu se pot combina direct valorile E^θ, întrucât ele nu sunt proprietăţi extensive; de aceea trebuie să lucrăm întotdeauna prin intermediul $\Delta_r G^\theta$.

Exerciţiul E10.15. Să se calculeze potenţialul standard al cuplului Fe^{3+}/Fe din valorile pentru cuplurile Fe^{3+}/Fe^{2+} şi Fe^{2+}/Fe. [–0,016 V]

Coeficientul de temperatură al potenţialului celulei dă entropia de reacţie. Această concluzie decurge din relaţia termodinamică: $(\partial G/\partial T)_p = -S$ şi ec. 12, care se combină în forma:

$$\frac{dE^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r S^\theta}{\nu F} \tag{24}$$

(Derivata este totală întrucât E^θ, ca şi $\Delta_r G^\theta$, este independent de presiune). Prin urmare, deţinem o tehnică electrochimică pentru obţinerea entropiilor standard de reacţie şi prin acestea, a entropiilor ionilor din soluţie.

În final, putem combina rezultatele obţinute până aici pentru a obţine şi o expresie pentru entalpia standard de reacţie:

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_r G^\theta + T\Delta_r S^\theta = -\nu F(E^\theta - T\frac{dE^\theta}{dT}) \tag{25}$$

Această expresie stă la baza unei metode necalorimetrice pentru măsurarea $\Delta_r H^\theta$ şi, prin convenţia $\Delta_f H^\theta(H^+, aq) = 0$, şi a entalpiilor standard de formare a ionilor în soluţie. În felul acesta, măsurătorile electrochimice pot fi folosite pentru calculul tuturor proprietăţilor termodinamice cu care a început acest capitol.

Exemplul 10.16. *Folosirea coeficientului termic al potenţialului celulei*

Potenţialul de celulă standard pentru:

$Pt\,|\,H_2(g)\,|\,HBr(aq)\,|\,AgBr(s)\,|\,Ag(s)$

a fost măsurat pe un domeniu de temperaturi, iar datele au verificat următoarea dependenţă polinomială:

$$E^\theta/V = 0{,}07131 - 4{,}99\times10^{-4}(T/K - 298) - 3{,}45\times10^{-6}(T/K - 298)^2$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să se evalueze energia Gibbs, entalpia şi entropia standard de reacţie la 298 K.

Metoda. Energia Gibbs standard de reacţie se obţine folosind ec. 12 după evaluarea E^θ la 298 K. Entropia standard de reacţie se obţine din ec. 24, care implică derivarea funcţiei polinomiale în funcţie de T şi introducerea apoi a lui T = 298 K. Entalpia standard de reactie se obţine prin combinarea valorilor energiei Gibbs şi entropiei standard de reacţie.

Rezolvare. La T = 298 K, E^θ = 0,07131 V, deci:

$$\Delta_r G^\theta = -\nu F E^\theta = -(1) \times (96{,}485\ \text{kC mol}^{-1}) \times (+0{,}07131\ \text{V}) = -6{,}880\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Coeficientul de temperatură al potenţialului celulei este:

$$\frac{dE^\theta}{dT} = -4{,}99 \times 10^{-4}\ \text{VK}^{-1} - 2 \times (3{,}45 \times 10^{-6}) \times (T - 298\text{K})\ \text{VK}^{-2}$$

La T = 298 K, această expresie conduce la:

$$\frac{dE^\theta}{dT} = -4{,}99 \times 10^{-4}\ \text{VK}^{-1}$$

Deci, din ec. 24, entropia standard de reacţie este:

$$\Delta_r S^\theta = 1 \times (9{,}6485 \times 10^4\ \text{C mol}^{-1}) \times (-4{,}99 \times 10^{-4}\ \text{V K}^{-1}) = -48{,}1\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Rezultă atunci că:

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_r G^\theta + T\Delta_r G^\theta = -6{,}880\ \text{kJ mol}^{-1} + (298\ \text{K}) \times (-0{,}0481\ \text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1})$$
$$= -21{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Comentariu. O dificultate a acestui procedeu este măsurarea exactă a coeficienţilor mici de temperatură ai potenţialului celulelor. Totuşi, acesta este un alt exemplu privind excepţionala capacitate a termodinamicii de a corela mărimi aparent necorelabile, în acest caz, de a lega măsurătorile electrochimice de proprietăţile termodinamice.

Exerciţiul E10.16. Să se evalueze potenţialul standard al celulei Harned la 303 K din date termodinamice. [0,2191 V]

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Folosirea şi definirea funcţiilor termodinamice standard de formare a ionilor în soluţie (§10.1).
2. Contribuţii la **energia Gibbs standard de formare** a ionilor în soluţie şi folosirea **ecuaţiei Born** (ec. 1) pentru aprecierea acestora.
3. **Activităţile** ionilor în soluţie şi semnificaţia **coeficientului mediu de activitate** (§10.2 şi ec. 5).
4. Bazele fizice ale **legii limită Debye-Hückel** (ec. 6) pentru calculul coeficienţilor medii de activitate; definirea şi semnificaţia **tăriei ionice** (ec. 7).
5. Folosirea **semi-reacţiilor** pentru analiza **reacţiilor redox** (§10.3) şi semi-reacţii de oxidare şi de reducere la electrozi (§10.3).
6. Semi-reacţii pentru diferite tipuri de electrozi, cuprinzând **electrod metal/ion metalic, electrod de gaz, electrod metal/sare insolubilă** şi **electrod redox** (§10.3).
7. Clasificarea **celulelor electrochimice** şi rolul **punţii de sare** (§10.4).
8. **Reacţia celulei** şi **potenţialul celulei** şi legătura

dintre **potenţialul de celulă la curent nul** şi **energia Gibbs de reacţie** (ec. 11).

9. Deducerea **ecuaţiei Nernst** (ec. 13) pentru dependenţa potenţialului de celulă la curent nul de compoziţia celulei.

10. Definirea **potenţialului de celulă standard** şi relaţia sa cu constanta de echilibru a reacţiei celulei (ec. 15).

11. Definirea **potenţialului standard** şi dependenţa potenţialelor de electrod de compoziţie (§10.5).

12. **Măsurarea** potenţialelor standard şi a coeficienţilor de activitate (§10.5).

13. Formularea şi semnificaţia **seriei electrochimice** (§10.6).

14. Calculul **constantelor de solubilitate** şi al **solubilităţilor** din potenţiale standard (§10.7).

15. Folosirea măsurătorilor electrochimice pentru determinarea pH-ului şi pK_a-ului (§10.8).

16. Principiile **titrărilor potenţiometrice** (§10.9) şi variaţia potenţialului în timpul adăugării unui agent oxidant la o soluţie (ec. 22 şi 23).

17. Măsurarea electrochimică a energiei Gibbs, entalpiei şi entropiei standard de reacţie din **dependenţa de temperatură** a potenţialului standard al celulei (§10.10).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PARTEA A DOUA

STRUCTURA

În Partea întâi *s-au examinat proprietăţile macroscopice ale materiei din punct de vedere termodinamic. În* Partea a doua *se vor studia proprietăţile atomilor şi moleculelor individuale din punct de vedere mecanic-cuantic. Cele două puncte de vedere se întâlnesc în capitolul 19.*

CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11 TEORIA CUANTICĂ INTRODUCERE ŞI PRINCIPII

Originile mecanicii cuantice

11.1. Deficienţele fizicii clasice

11.2. Dualitatea undă-particulă

Dinamica sistemelor microscopice

11.3. Ecuaţia Schrödinger

11.4. Interpretarea lui Born dată funcţiei de undă

Principiile mecanicii cuantice

11.5. Operatori şi observabile

11.6. Superpoziţie şi valori de aşteptare

Verificarea cunoştinţelor

Acest capitol introduce unele principii de bază ale mecanicii cuantice. Mai întâi se trec în revistă principalele rezultate experimentale care nu pot fi explicate pe baza conceptelor fizicii clasice. Aceste experimente au dus la concluzia că particulele nu pot avea orice energie arbitrară, iar conceptele de "particulă" şi "undă" se întrepătrund. Eşecul mecanicii clasice a inspirat dezvoltarea unui nou set de concepte şi elaborarea mecanicii cuantice. În mecanica cuantică, toate proprietăţile unui sistem sunt exprimate în termenii unei funcţii de undă, care se obţine prin rezolvarea ecuaţiei Schrödinger. Vom vedea cum se interpretează funcţiile de undă. În sfârşit, vom introduce unele tehnici ale mecanicii cuantice în termenii operatorilor şi vom vedea că ei conduc la principiul de incertitudine, una din cele mai profunde abateri de la mecanica clasică.

În *Interpretările moleculare* din *Partea întâi* am văzut că proprietăţile macroscopice pot fi corelate cu comportarea atomilor şi moleculelor individuale. Acum, aceste specii individuale trec în centrul atenţiei şi vom considera legile care guvernează comportarea lor. Pentru a înţelege structura atomilor şi moleculelor individuale, precum şi comportarea electronilor şi a nucleelor care-i compun, trebuie să cunoaştem mişcarea acestor particule subatomice sub acţiunea forţelor la care sunt supuse. La început, s-a crezut că mişcarea atomilor şi a particulelor subatomice ar putea fi exprimată folosind legile **mecanicii clasice** introduse în secolul al XVII - lea de către Isaac Newton, deoarece aceste legi au explicat foarte bine mişcarea corpurilor obişnuite şi a planetelor. Spre sfârşitul secolului al XIX - lea, s-au acumulat dovezi experimentale care arătau că legile mecanicii clasice nu se pot aplica la particule foarte mici şi abia în 1926 s-au descoperit conceptele şi ecuaţiile corespunzătoare pentru descrierea lor. În acest capitol, vom descrie conceptele acestei noi mecanici, numită **mecanica cuantică**, pe care le vom aplica în continuare.

BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

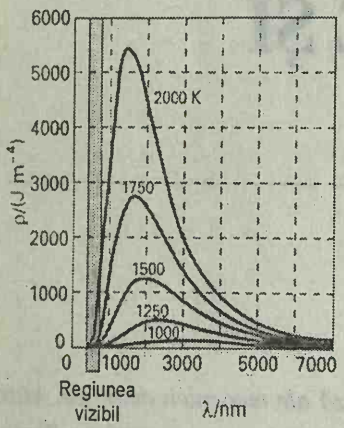


Fig. 11.1. Densitatea de energie pe unitatea de lungime de undă în cavitatea unui corp negru, la diferite temperaturi. Se observă creşterea densităţii de energie în domeniul vizibil la creşterea temperaturii, precum şi deplasarea maximului spre lungimi de undă mai mici. Densitatea totală de energie (aria de sub curbă) creşte cu creşterea temperaturii (cu T^4).

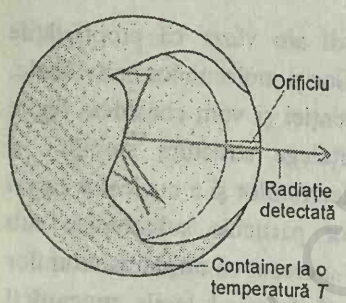


Fig. 11.2. Reprezentarea schematică a corpului negru.

ORIGINILE MECANICII CUANTICE

Principiile de bază ale mecanicii clasice sunt prezentate în *Anexa* 5. Pe scurt, ele arată că fizica clasică: (1) prevede pentru particule o traiectorie precisă şi (2) permite explicitarea modurilor mişcării de translaţie, rotaţie şi vibraţie, la orice energie, prin simpla controlare a forţelor aplicate. Aceste concluzii sunt în concordanţă cu experienţa cotidiană. Această experienţă nu se poate însă extinde la atomii individuali, iar experienţe mai rafinate, de tipul celor descrise în §11.1 au arătat că legile mecanicii clasice nu se aplică la transferuri de cantităţi foarte mici de energie. Mecanica clasică reprezintă de fapt doar o descriere aproximativă a mişcării particulelor şi nu se aplică pentru mase mici sau transferuri de cantităţi mici de energie.

11.1. Deficienţele fizicii clasice

În acest paragraf vom trece în revistă câteva dovezi experimentale care arată că unele concepte ale mecanicii clasice nu mai sunt aplicabile. În particular, vom vedea că observaţiile asupra radiaţiei corpului negru, capacităţilor calorice, spectrelor atomice şi moleculare arată că sistemele pot schimba energie numai în cantităţi discrete.

Radiaţia corpului negru

Orice obiect fierbinte emite radiaţie electromagnetică. La temperaturi ridicate, o proporţie apreciabilă a radiaţiei este în domeniul vizibil al spectrului, iar cu creşterea temperaturii se produce o proporţie mai mare de lumină albastră, cu lungimi de undă scurte. Această comportare se observă când o bară fierbinte de fier înroşit se albeşte dacă se încălzeşte în continuare. Dependenţa exactă este ilustrată în Fig. 11.1, care arată cum variază emisia de energie cu lungimea de undă, la diferite temperaturi.

Curbele sunt pentru un emiţător ideal, numit **corp negru**, care este un obiect capabil să emită şi să absoarbă în mod uniform toate frecvenţele radiaţiei. O bună aproximaţie a unui corp negru este un mic orificiu într-un container, deoarece orice radiaţie trecută prin orificiu a fost absorbită şi reemisă în interior de atâtea ori, încât a ajuns la echilibru termic cu pereţii (Fig. 11.2).

Fig. 11.1 arată că maximul emisiei de energie se deplasează spre lungimi de undă mai mici la creşterea temperaturii. Ca urmare, ramura dinspre lungimi de undă scurte a distribuţiei energiei se intensifică în domeniul vizibil, iar culoarea percepută se deplasează spre albastru, după cum s-a menţionat deja. Analiza rezultatelor l-a condus pe Wilhelm Wien (în 1893) să rezume această comportare astfel:

Legea de deplasare a lui Wien :

$$T\lambda_{max} = \frac{1}{5}c_2 \text{, unde } c_2 = 1{,}44 \text{ cm K.} \qquad (1)$$

Constanta c_2 se numeşte a **doua constantă a radiaţiei.** Folosind valoarea sa, se poate prevedea că λ_{max}=2900 nm la 1000 K.

A doua caracteristică a radiaţiei corpului negru a fost observată în 1879 de către Josef Stefan, care a considerat **densitatea totală de energie,** $\mathscr{E}$, energia totală din unitatea de volum din câmpul electromagnetic. Câmpul electromagnetic din interiorul containerului din Fig. 11.2 are o energie totală definită, care creşte cu creşterea temperaturii; densitatea totală de energie este această energie totală împărţită la volumul interior al incintei. Stefan a ajuns la concluzia că densitatea totală de energie este proporţională cu puterea a patra a temperaturii:

Legea Stefan - Boltzmann: $\mathscr{E} = aT^4$ (2a)

Numele lui Boltzmann este ataşat la această lege întrucât el a explicat-o teoretic. O formă alternativă a legii este în termenii **excitanţei,** M, puterea (energia pe unitatea de timp, în waţi) emisă pe unitatea de suprafaţă (altfel spus, strălucirea emisiei). Întrucât excitanţa este proporţională cu densitatea de energie din container, este proporţională şi cu T^4 şi se poate scrie:

$$M = \sigma T^4 \qquad \sigma = 5{,}67\times10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \qquad (2b)$$

Constanta σ se numeşte **constanta Stefan - Boltzmann.** Legea Stefan - Boltzmann presupune că 1 cm^2 din suprafaţa corpului negru la 1000 K radiază circa 6 W, când se ţine seama de lungimile de undă ale radiaţiei emise.

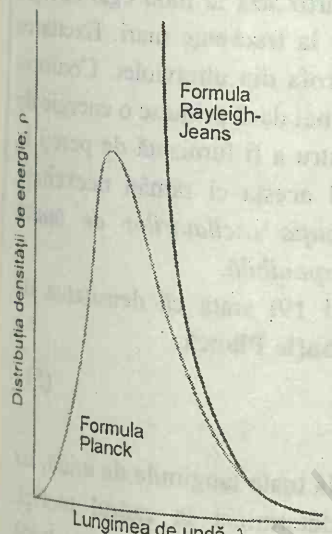


Fig. 11.3. Încercări teoretice pentru explicarea radiaţiei corpului negru. Legea Rayleigh-Jeans (ec. 3) conduce la o densitate de energie infinită la lungimi de undă scurte, numită catastrofa din ultraviolet. Distribuţia Plank (ec. 5) este în bună concordanţă cu experienţa.

Fizicianul Lord Rayleigh a studiat radiaţia corpului negru din punct de vedere clasic. El consideră câmpul magnetic ca pe o colecţie de oscilatori, iar prezenţa radiaţiei de frecvenţă ν (şi, deci, de lungime de undă $\lambda = c/\nu$) ca rezultatul excitării oscilatorului electromagnetic de acea frecvenţă. Rayleigh a folosit principiul echipartiţiei (vezi *Introducerea*) pentru a calcula energia medie a oscilatorilor. Cu ajutorul minor al lui James Jeans, el a ajuns la **legea Rayleigh-Jeans:**

$$d\mathscr{E} = \rho\, d\lambda, \quad \text{unde } \rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \qquad (3)$$

În această expresie, k este constanta lui Boltzmann, $k = 1{,}381\times10^{-23}$ J K^{-1}. Din nefericire (pentru Rayleigh, Jeans şi fizica clasică), deşi formula Rayleigh - Jeans se verifică destul de bine la lungimi de undă mari şi frecvenţe mici, ea nu mai este verificată la frecvenţe mari. Astfel, când λ scade, ρ creşte, fără a trece printr-un maxim (Fig. 11.3). Ecuaţia prevede prin urmare că oscilatorii de lungime de undă foarte mică (frecvenţă înaltă, corespunzând radiaţiei ultraviolet, razelor X şi chiar razelor γ) sunt puternic excitaţi, chiar la temperatura camerei. Acest rezultat absurd, care presupune că o mare cantitate de energie este iradiată în regiunea de frecvenţe înalte a spectrului electromagnetic, a fost numit

catastrofa din ultraviolet. Conform fizicii clasice, chiar şi obiectele relativ reci ar trebui să iradieze în regiunile vizibil şi ultraviolet; de fapt, n-ar mai exista întuneric.

Distribuţia Planck

Fizicianul german Max Planck a studiat radiaţia corpului negru din punct de vedere termodinamic. În 1900, el a descoperit că observaţiile experimentale ar putea fi explicate presupunând că *energia fiecărui oscilator electromagnetic este limitată la valori discrete şi nu poate fi variată arbitrar.* Limitarea energiei la valori discrete a fost numită **cuantificarea energiei** (de la cuvântul latinesc quantum, cantitate). În particular, el a presupus că energiile permise ale unui oscilator de frecvenţă ν sunt multipli întregi de $h\nu$:

$$E = nh\nu, \qquad \text{cu } n = 0, 1, 2, \ldots \tag{4}$$

unde h este o constantă fundamentală, cunoscută acum drept **constanta lui Planck**:

$$h = 6{,}62608\times10^{-34}\ \text{J s}$$

Este uşor de observat de ce abordarea lui Rayleigh a fost nereuşită, în timp ce ipoteza lui Planck s-a dovedit a fi valabilă. Mişcarea termică a atomilor din pereţii corpului negru excită oscilatorii câmpului electromagnetic. Conform mecanicii clasice, toţi oscilatorii câmpului îşi repartizează în mod egal energia furnizată de pereţi, astfel încât sunt excitaţi chiar la frecvenţe mari. Excitarea oscilatorilor de frecvenţă înaltă conduce la catastrofa din ultraviolet. Conform ipotezei lui Planck însă, oscilatorii sunt excitaţi numai dacă primesc o energie de cel puţin $h\nu$. Această energie este prea mare pentru a fi furnizată de pereţi în cazul oscilatorilor de înaltă frecvenţă şi în felul acesta ei rămân neexcitaţi. *Efectul cuantificării este de a elimina contribuţia oscilatorilor de înaltă frecvenţă, întrucât ei nu pot fi excitaţi cu energia disponibilă.*

Calculul detaliat (ca cel ilustrat în capitolul 19) arată că densitatea de energie în intervalul λ la $\lambda + d\lambda$ este dată de **distribuţia Planck**:

$$d\mathscr{E} = \rho\, d\lambda, \quad \text{unde } \rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\cdot\frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \tag{5}$$

Expresia verifică foarte bine curba experimentală la toate lungimile de undă, iar valoarea lui h a fost atunci un parametru nedeterminat în cadrul teoriei. Constanta h se poate obţine variind valoarea sa până se obţine cea mai bună verificare a ecuaţiei.

Distribuţia lui Planck este asemănătoare cu legea Rayleigh - Jeans (ec. 3), exceptând însă factorul exponenţial, care este foarte important. Pentru lungimi de undă scurte, raportul $hc/\lambda kT$ este mare şi $\exp(hc/\lambda kT)$ tinde la infinit; şi, deci,

$$\rho \to 0 \quad \text{când} \quad \lambda \to 0 \quad \text{şi} \quad \nu \to \infty.$$

Prin urmare, densitatea de energie tinde la zero la frecvenţe mari, în concordanţă cu observaţia experimentală. Pentru lungimi de undă mari, $hc/\lambda kT \ll 1$, şi numitorul din ecuaţia distribuţiei Planck poate fi înlocuit prin:

$$e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 = (1 + \frac{hc}{\lambda kT} + ...) - 1 \approx \frac{hc}{\lambda kT}$$

Este uşor de arătat (prin substituţia acestei relaţii în ecuaţia 5) că formula lui Planck se reduce la legea Rayleigh - Jeans pentru radiaţii de lungimi de undă mari.

Distribuţia Planck explică totodată şi legile Stefan - Boltzmann şi Wien. Prima se obţine prin integrarea densităţii de energie pentru toate lungimile de undă de la $\lambda = 0$ la $\lambda = \infty$, ceea ce conduce la:

$$\mathscr{E} = \int_0^\infty \rho \, d\lambda = aT^4, \text{ cu } a = \frac{4\sigma}{c}, \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2h^3}.$$

Prin substituţia valorilor constantelor fundamentale se obţine $\sigma = 5{,}67 \times 10^{-8}$ W m^{-2} K^{-1}, în concordanţă cu valoarea experimentală. Legea lui Wien s-a obţinut căutând lungimea de undă la care $d\mathscr{E}/d\lambda = 0$, condiţia pentru maximul distribuţiei.

La temperaturi ridicate această derivată este zero la λ_{max}, unde:

$$T\lambda_{max} = \frac{hc}{5k}.$$

Acest rezultat ne permite să identificăm cea de a doua constantă a radiaţiei cu $c_2 = hc/k$. Valoarea calculată a lui c_2 este 1,439 cm K, în bună concordanţă cu experienţa.

În acest stadiu se poate conchide că energia oscilatorilor care compun câmpul electromagnetic este cuantificată.

Capacităţi calorice

Considerăm acum date experimentale de capacităţi calorice ale solidelor, care, de asemenea, au condus la ideea cuantificării energiei. Dacă fizica clasică ar fi valabilă, atunci principiul echipartiţiei[1] ar presupune că energia de vibraţie medie a fiecărui atom într-un solid este *3 kT*. Pentru un solid format din *N* atomi, energia totală de vibraţie a tuturor atomilor este de aşteptat să fie *3NkT*. Contribuţia energiei de vibraţie la valoarea energiei interne molare este deci:

$$U_m = 3 N_A kT = 3 RT$$

---

[1] Vezi *Introducerea* (Cap. 0). Energia unui oscilator uni-dimensional este determinată de doi termeni pătratici, energia cinetică $p^2/2m$ şi energia potenţială, care este proporţională cu x^2. Conform principiului, contribuţia medie a fiecărui termen este $\frac{1}{2}kT$, astfel încât ei contribuie în total cu valoarea *kT*. Pentru ca un atom liber să vibreze în cele trei dimensiuni există trei astfel de contribuţii, dând un total pentru energia medie de 3 *kT*.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

întrucât $N_A k = R$, constanta generală a gazelor. Atunci capacitatea calorică molară la volum constant (ec 2.16) se prevede a fi:

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = 3R \tag{6}$$

Acest rezultat este cunoscut ca **legea lui Dulong şi Petit**, întrucât a fost propusă de aceştia pe baza unui număr redus de observaţii experimentale.

Abateri importante de la legea Dulong şi Petit au fost însă observate când progresele tehnologice au făcut posibilă măsurarea capacităţilor calorice la temperaturi scăzute. Astfel, capacităţile calorice molare ale tuturor metalelor sunt mai mici de 3 R la temperaturi joase şi tind către zero când $T \to 0$. Pentru a explica aceste observaţii, Einstein a presupus (în 1905) că fiecare atom oscilează în jurul poziţiei sale de echilibru cu o singură frecvenţă ν. Atunci el a apelat la ipoteza lui Planck, atribuind energiei oricărui oscilator valoarea $nh\nu$, unde n este un număr întreg. Mai întâi, el a calculat energia de vibraţie molară a unui metal (prin metoda descrisă în § 19.3) şi a obţinut:

$$U_m = \frac{3N_A\, h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

în locul expresiei clasice $3RT$. Apoi, a calculat capacitatea calorică derivând U_m în raport cu T. Expresia rezultată este acum cunoscută ca **formula lui Einstein**:

$$C_{V,m} = 3Rf^2, \text{ unde: } f = \frac{h\nu}{kT} \times \frac{e^{\frac{h\nu}{2kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{7}$$

La temperaturi mari (când $h\nu/kT \ll 1$), exponenţialele din expresia lui f pot fi dezvoltate în serie folosind $e^x = 1 + x + \ldots$ şi se neglijează termenii cu puteri superioare. Rezultatul este:

$$f = \frac{h\nu}{kT} \times \frac{1 + \frac{h\nu}{2kT} + \cdots}{(1 + \frac{h\nu}{kT} + \cdots) - 1} = 1 + \frac{h\nu}{2kT} + \cdots \approx 1.$$

În consecinţă, rezultatul clasic ($C_{V,m} = 3\,R$) se obţine la temperaturi mari. La temperaturi scăzute, când $h\nu/kT \gg 1$,

$$f \approx \frac{h\nu}{kT} \times \frac{e^{\frac{h\nu}{2kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{h\nu}{kT} \times e^{\frac{-h\nu}{2kT}}$$

şi funcţia exponenţială puternic descrescătoare tinde la zero mai rapid decât tinde la infinit factorul care o înmulţeşte, astfel încât $f \to 0$ când $T \to 0$ şi, prin urmare, şi capacitatea calorică tinde la zero. În felul acesta, formula lui Einstein explică scăderea capacităţii calorice la temperaturi mai scăzute. Suportul fizic pentru acest rezultat constă în faptul că, în acord cu calculul făcut de Planck, la temperaturi scăzute numai câţiva oscilatori posedă suficientă energie pentru a

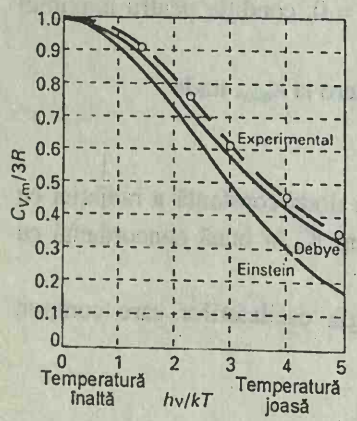


Fig. 11.4. Capacităţile calorice experimentale la temperaturi scăzute şi previziunile teoretice. Legea Dulong şi Petit nu prevede nici o scădere la temperaturi mici (în dreapta graficului); ecuaţia lui Einstein (ec. 7) prevede o dependenţă de temperatură destul de bună, dar mai mică pe tot domeniul. Modificarea introdusă de Debye la ecuaţia lui Einstein conduce la o concordanţă foarte bună cu experienţa. Pentru cupru, $h\nu/kT = 2$ corespunde la 170 K, de aceea abaterile de la legea Dulong şi Petit au trebuit să aştepte progresele în domeniul fizicii temperaturilor joase.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

începe să oscileze. La temperaturi mai mari, există suficientă energie disponibilă pentru ca toţi oscilatorii să devină activi: toţi cei 3 N oscilatori contribuie, iar capacitatea calorică se apropie de valoarea sa clasică.

Dependenţa globală de temperatură prevăzută de formula lui Einstein este reprezentată în Fig. 11.4: forma generală a curbei este satisfăcătoare, dar concordanţa numerică este destul de slabă. Aceasta provine din ipoteza lui Einstein, conform căreia toţi atomii oscilează cu aceeaşi frecvenţă, în timp ce , în realitate, ei oscilează într-un interval de frecvenţe. De această corecţie s-a ţinut seama prin medierea peste toate frecvenţele existente, rezultatul final fiind **formula lui Debye.**

Detaliile acestei modificări care, după cum rezultă şi din Fig. 11.4, conduce la îmbunătăţirea concordanţei cu rezultatele experimentale, nu trebuie să ne abată acum de la concluzia esenţială că a *trebuit să fie introdusă cuantificarea pentru a explica proprietăţile termice ale solidelor.*

În acest stadiu, trebuie să tragem concluzia că nu numai oscilatorii electromagnetici sunt cuantificaţi, ci şi oscilatorii atomilor din materie.

Spectre atomice şi moleculare

Cea mai directă dovadă asupra cuantificării energiei provine din observarea frecvenţelor radiaţiei absorbite şi emise de atomi şi molecule.

Un spectru atomic tipic este prezentat în Fig. 11.5, şi un spectru molecular tipic, în Fig. 11.6. Trăsătura evidentă a ambelor spectre este aceea că radiaţia este emisă sau absorbită la o serie de frecvenţe discrete.

Fig. 11.5. Spectrul luminii emise de atomii de mercur excitaţi constă din radiaţie la o serie de frecvenţe discrete (care cresc spre dreapta). Înregistrarea fotografică a spectrului a fost înlocuită cu detecţia electronică şi înregistrare grafică, dar această fotografie, ca şi următoarea, arată originea termenului de "linie spectrală" pentru un spectru de absorbţie sau emisie.

Fig. 11.6. O moleculă îşi poate schimba starea prin absorbţia luminii la frecvenţe definite. Aceasta sugerează că ea nu poate avea o energie arbitrară, ci numai energii discrete. Această fotografie este o parte din spectrul de absorbţie în ultraviolet al ScF (obţinut de Dr. R.F. Barrow).

Aceasta poate avea loc numai dacă energia atomilor sau moleculelor este constrânsă la valori discrete, întrucât doar atunci energia poate fi emisă sau absorbită în cantităţi discrete (Fig. 11.7). În acest caz. dacă energia unui atom scade cu ΔE, energia este eliberată ca radiaţie de frecvenţă $\nu = \Delta E/h$ şi apare o linie în spectru.

11.2. Dualitatea undă - particulă

În acest paragraf se vor prezenta dovezile experimentale care au condus la revizuirea fundamentală a două concepte de bază asupra naturii materiei. Prin

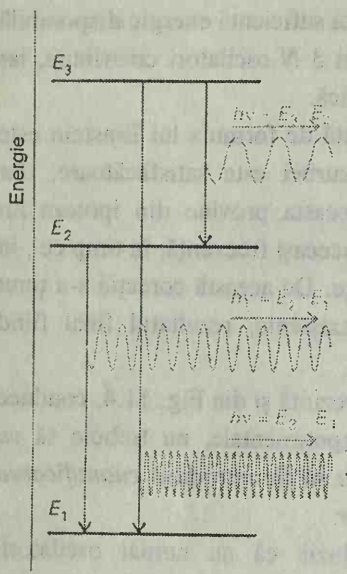


Fig. 11.7. Liniile spectrale se pot explica dacă presupunem că o moleculă emite un foton când îşi schimbă starea între nivele de energie discrete. Se observă că se emite radiaţie de înaltă frecvenţă când variaţia de energie este mare.

efectul fotoelectric vom vedea că radiaţia electromagnetică - pe care fizica clasică o tratează ca pe o undă - prezintă şi caracteristici ale particulelor. Apoi, prin experienţe de difracţie de electroni, vom vedea că electronii - pe care fizica clasică îi tratează ca particule - posedă şi caracteristici de unde.

Caracterul corpuscular al radiaţiei electromagnetice

Informaţiile întâlnite până acum sugerează cu insistenţă că radiaţia electromagnetică are un caracter corpuscular. Astfel, întrucât un oscilator de frecvenţă ν poate avea numai energiile 0, $h\nu$, $2h\nu$, ..., lucrarea lui Planck sugerează că radiaţia de această frecvenţă poate fi considerată ca fiind alcătuită din 0, 1, 2, ... particule , fiecare particulă având o energie $h\nu$. Aceste particule de radiaţie electromagnetică se numesc **fotoni**. Observarea spectrelor discrete ale atomilor şi moleculelor poate fi descrisă prin generarea unui foton de energie $h\nu$ când atomul sau molecula eliberează o energie cu valoarea ΔE, deci $\Delta E = h\nu$.

Exemplul 11.1. *Calculul numărului de fotoni*

Să se calculeze numărul de fotoni emişi de o lampă cu lumină galbenă de 100 W în 1,0 s. Se ia lungimea de undă a luminii galbene $\lambda = 560$ nm şi se presupune un randament de 100%.

Metoda. Fiecare foton are o energie $h\nu$, astfel că numărul total de fotoni necesari pentru a produce o energie E este $E/h\nu$. Pentru a folosi această ecuaţie, trebuie să cunoaştem frecvenţa radiaţiei (din $\nu = c/\lambda$) şi energia totală emisă de lampă. Această energie este dată de produsul dintre putere (în watt) şi timpul cât acţionează sursa ($E = Pt$).

Rezolvare. Numărul de fotoni este:

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{Pt}{h \times \frac{c}{\lambda}} = \frac{\lambda P t}{hc}.$$

Substituind datele se obţine:

$$N = \frac{(5{,}60 \times 10^{-7}\,\text{m}) \times (100\,\text{W}) \times (1{,}0\,\text{s})}{(6{,}626 \times 10^{-34}\,\text{Js}) \times (2{,}998 \times 10^{8}\,\text{ms}^{-1})} = 2{,}7 \times 10^{20}$$

Exerciţiul E 11.1. Câţi fotoni de 1000 nm emite un monocromator de 1 mW în 0,1 s ?

[5×10^{14}]

O dovadă suplimentară privind caracterul corpuscular al radiaţiei (şi care a reprezentat suportul ipotezei lui Einstein asupra existenţei particulelor de radiaţie electromagnetică) provine din măsurarea energiei electronilor produşi prin

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR IBRĂILA

efectul fotoelectric. Acest efect constă într-o emisie de electroni din metale când acestea sunt expuse la radiaţie ultravioletă. Caracteristicile experimentale ale efectului fotoelectric sunt următoarele:

(1) Nici un electron nu este emis, indiferent de intensitatea radiaţiei, dacă frecvenţa sa nu depăşeşte o valoare de prag caracteristică metalului.

(2) Energia cinetică a electronilor expulzaţi variază liniar cu frecvenţa radiaţiei incidente, dar este independentă de intensitatea sa.

(3) Chiar la intensităţi mici de lumină, electronii sunt emişi imediat dacă frecvenţa este deasupra pragului.

Aceste observaţii sugerează faptul că efectul fotoelectric depinde de expulzarea unui electron când este implicat într-o ciocnire cu un proiectil ca o particulă care poartă suficientă energie pentru a-l expulza din metal. Dacă presupunem că particula este un foton de energie $h\nu$, unde ν este frecvenţa radiaţiei, atunci conservarea energiei cere ca energia cinetică a electronului expulzat să fie:

$$\tfrac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \Phi \qquad (8)$$

În această expresie, Φ este o caracteristică a metalului numită **funcţie de lucru**, şi reprezintă energia necesară pentru a îndepărta un electron (analog energiei de ionizare pentru atomi, Fig. 11.8). Dacă $h\nu < \Phi$, fotoemisia nu poate avea loc, întrucât fotonul aduce energie insuficientă: aceasta explică observaţia (1). Ecuaţia 8 prevede că energia cinetică a unui electron expulzat ar trebui să varieze liniar cu frecvenţa, în concordanţă cu observaţia (2). Când un foton se ciocneşte cu un electron, el îi cedează toată energia, deci ar fi de aşteptat ca electronii să apară imediat ce încep ciocnirile, cu condiţia ca ei să aibă energie suficientă; aceasta concordă cu observaţia (3).

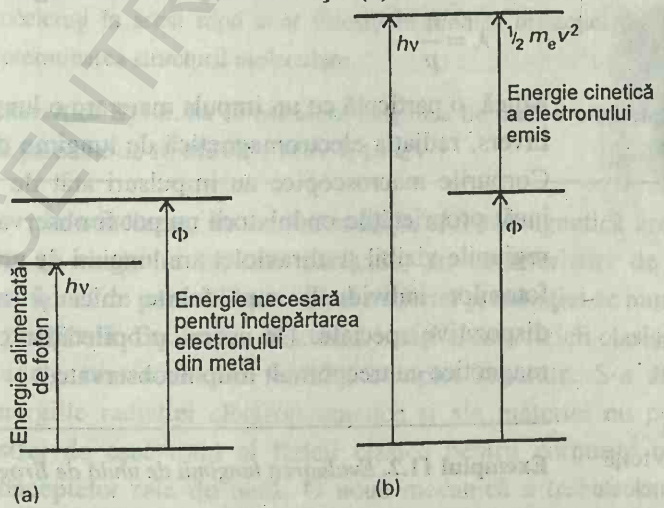


Fig. 11.8. Efectul fotoelectric poate fi explicat dacă se presupune că radiaţia incidentă este compusă din fotoni care au energia proporţională cu frecvenţa radiaţiei. (a) Energia fotonului este insuficientă pentru a smulge un electron din metal. (b) Energia fotonului este mai mult decât suficientă pentru a extrage un electron şi excesul de energie este transferat ca energie cinetică a fotoelecronului emis.

În concluzie, se poate spune că radiaţia electromagnetică posedă atât proprietăţi de undă cât şi proprietăţi caracteristice particulelor.

Caracterul ondulatoriu al particulelor

Deşi contrar teoriei ondulatorii a luminii, ipoteza că lumina este alcătuită din particule a mai fost susţinută anterior, dar respinsă. Însă ideea că materia ar avea caracter de undă nu a apărut mai înainte. Cu toate acestea, experienţele întreprinse în 1925 au impus o asemenea concluzie. Experimentul decisiv a fost realizat de fizicienii americani Clinton Davisson şi Lester Germer, care au observat difracţia electronilor pe un cristal (Fig. 11.9).

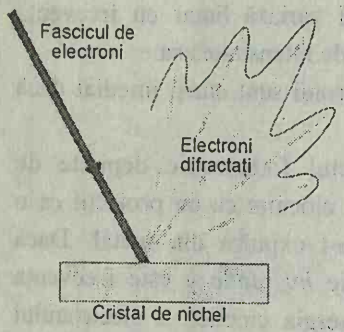


Fig.11.9. Experimentul Davisson - Germer. Împrăştierea unui fascicul de electroni de la un cristal de nichel indică o variaţie a intensităţii caracteristice unui experiment de difracţie, în care undele interferă constructiv şi distructiv în diferite direcţii.

Difracţia este o proprietate caracteristică a undelor, pentru că ea are loc când există interferenţă între maximele şi minimele lor. După cum interferenţa este constructivă sau distructivă, ea conduce la regiuni de intensitate mărită sau diminuată. Reuşita lui Davisson şi Germer a fost un accident fericit, întrucât, din întâmplare, creşterea temperaturii a produs calcinarea probei policristaline şi planele ordonate ale atomilor au acţionat ca o reţea de difracţie. Lucrând aproape în acelaşi timp, la Aberdeen, G.P. Thomson a arătat că un fascicul de electroni a fost difractat la trecerea printr-o foiţă subţire de aur (Fig.11.10).

Experimentul Davisson - Germer, care de atunci a fost repetat şi cu alte particule (inclusiv hidrogen molecular), arată clar că particulele au proprietăţi ondulatorii. Am văzut de asemenea că undele radiaţiei electromagnetice au proprietăţi de particule. Am ajuns astfel în inima fizicii moderne. *La examinarea la scară atomică, conceptele de particulă şi undă se întrepătrund, particulele luând caracteristici ale undelor, iar undele, caracteristici ale particulelor.*

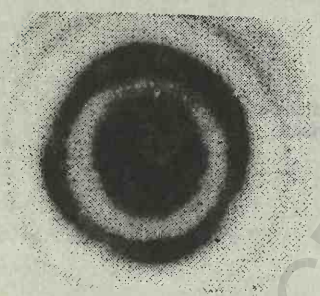


Fig. 11.10. Experimentul lui Thomson. Aceasta este chiar fotografia obţinută de G.P. Thomson când a orientat un fascicul de electroni printr-o foiţă subţire de aur şi a detectat inele de intensităţi alternante pe o placă fotografică sensibilă la electroni rapizi.

Un pas înainte în corelarea acestor proprietăţi a fost făcut de către Louis de Broglie când, în 1924, a sugerat pe baze teoretice că orice particulă, nu numai fotonii, care se deplasează cu impulsul p, ar trebui să aibă (într-un anumit sens) o lungime de undă dată de **relaţia lui de Broglie**:

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad (9)$$

Adică, o particulă cu un impuls mare are o lungime de undă scurtă (Fig. 11.11). Invers, radiaţia electromagnetică de lungime de undă mare are un impuls mic. Corpurile macroscopice au impulsuri atât de mari (chiar când se mişcă lent), încât proprietăţile ondulatorii nu pot fi observate. Radiaţia electromagnetică din regiunile vizibil şi ultraviolet are lungimi de undă atât de mari, încât impulsurile fotonilor individuali sunt foarte mici şi nedetectabile, cu excepţia unor dispozitive speciale. De aceea, proprietăţile corpusculare ale radiaţiei electromagnetice au trecut mult timp neobservate.

Exemplul 11.2. *Evaluarea lungimii de undă de Broglie*

Să se calculeze lungimea de undă a electronilor accelerați din stare de repaus printr-o diferenţă de potenţial de 1,00 kV.

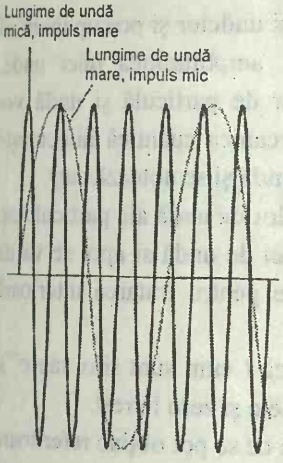


Fig. 11.11. O ilustrare a relaţiei lui de Broglie dintre impuls şi lungimea de undă. O particulă cu impuls mare are o funcţie de undă cu o lungime de undă scurtă şi invers.

Metoda. Pentru a folosi relaţia lui de Broglie, trebuie să cunoaştem impulsul electronilor. Pentru a-l calcula, notăm că energia câştigată de electron, la trecerea printr-o diferenţă de potenţial $\Delta\phi$ este $e\times\Delta\phi$, unde e este valoarea sarcinii sale. La sfârşitul perioadei de accelerare, toată energia dobândită este sub formă de energie cinetică, $E_K = m_e v^2/2$. Prin urmare, exprimând energia cinetică prin impulsul $p = m_e v$, care dă $E_K = p^2/2m_e$, şi egalând energia cinetică cu energia obţinută prin accelerare, se poate găsi p şi deci, din ec. 9, lungimea de undă.

Rezolvare. După perioada de accelerare,

$$\frac{p^2}{2m_e} = e\Delta\phi ,$$

care implică mai întâi că

$$p = (2m_e\, e\Delta\phi)^{\frac{1}{2}}$$

şi apoi că lungimea de undă de Broglie este

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e\, e\Delta\phi)^{\frac{1}{2}}}.$$

Substituirea datelor şi constantelor fundamentale conduce la

$$\lambda = \frac{6{,}626\times10^{-34}\,\text{J s}}{\{2\times(9{,}109\times10^{-31}\,\text{kg})\times(1{,}602\times10^{-19}\,\text{C})\times(1{,}00\times10^{3}\,\text{V})\}^{\frac{1}{2}}} = 3{,}88\times10^{-11}\,\text{m} .$$

Comentariu. S-a folosit 1 C V = 1 J şi 1 J = 1 kg m^2 s^{-2}. Lungimea de undă de 38,8 pm este comparabilă cu lungimile de legătură tipice din molecule (circa 100 pm). Electronii accelerați în acest mod sunt folosiţi în tehnica difracţiei de electroni (§21.10) pentru determinarea structurii moleculare.

Exerciţiul E11.2. Să se calculeze lungimea de undă a unui electron dintr-un accelerator de particule de 10 MeV (1 MeV = 10^6 eV). [0,39 pm]

În concluzie, nu numai radiaţia electromagnetică are caracter corpuscular, dar şi electronii (şi alte particule) au caracteristici de unde. Acest caracter combinat de particulă şi undă al materiei şi radiaţiei se numeşte **dualitatea undă - particulă**. Dualitatea afectează însăşi esenţa fizicii clasice, în care particulele şi undele sunt tratate ca entităţi complet separate. S-a arătat de asemenea că energiile radiaţiei electromagnetice şi ale materiei nu pot varia continuu. Un astfel de eşec total al fizicii clasice pentru corpurile mici implică falsitatea conceptelor sale de bază. O nouă mecanică a trebuit sa fie elaborată în locul acesteia.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

DINAMICA SISTEMELOR MICROSCOPICE

Vom combina acum caracteristicile particulelor şi undelor şi presupunem că poziţia unei particule este distribuită în spaţiu ca amplitudinea unei unde. Această remarcă, precum şi îmbinarea proprietăţilor de particulă şi undă vor părea poate stranii în acest stadiu. Unda care în mecanica cuantică înlocuieşte conceptul clasic de traiectorie se numeşte funcţie de undă şi se notează cu ψ.

În continuare, se va prezenta semnificaţia funcţiilor de undă ale particulelor. Mai întâi se va arăta cum se calculează forma funcţiei de undă si apoi se va da interpretarea sa. Principalele sale caracteristici, utile pentru tratarea ulterioară sunt următoarele:

(1) O funcţie de undă este o funcţie matematică (cum sunt $\sin x$ sau e^{-x}), care poate fi mare într-o regiune, mică în altele şi zero în rest.

(2) O funcţie de undă conţine toate informaţiile ce se pot obţine referitoare la poziţia şi mişcarea particulei pe care o descrie.

(3) Dacă valoarea funcţiei de undă este mare într-un anumit punct, atunci particula are o mare probabilitate de a se afla în acel punct; dacă funcţia de undă are valoarea zero într-un punct, atunci particula nu va fi găsită acolo.

(4) Cu cât funcţia de undă variază mai rapid de la un loc la altul, cu atât este mai mare energia cinetică a particulei pe care o descrie.

11.3. Ecuaţia Schrödinger

În 1926, fizicianul austriac Erwin Schrödinger a propus o ecuaţie pentru găsirea funcţiei de undă a oricărui sistem. **Ecuaţia Schrödinger** pentru o particulă de masă m, ce se mişcă unidimensional cu energia E este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi=E\psi \qquad (10)$$

Termenul $V(x)$, care în general depinde de poziţia x, este energia potenţială a particulei; $\hbar$ (care se citeşte h - barat) este o modificare convenabilă a constantei Planck:

$$\hbar=\frac{h}{2\pi}=1{,}05457\times10^{-34}\ \text{Js}.$$

În tabelul 11.1 sunt trecute în revistă diferite moduri de exprimare a acestei ecuaţii, incluzând şi dependenţa de timp a funcţiei de undă, precum şi extinderea sa la mai multe dimensiuni.

Tabel 11.1 Ecuaţia lui Schrödinger

Pentru sisteme unidimensionale:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi=E\psi$$

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR

unde $V(x)$ este energia potenţială a particulelor şi E este energia sa. Pentru sisteme tridimensionale:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

unde V depinde de poziţie şi ∇^2 ("nabla pătrat") este:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

În sisteme cu simetrie sferică:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

unde:

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

În cazul general, ecuaţia Schrödinger se scrie:

$$H\psi = E\psi$$

unde H este operatorul Hamiltonian pentru sistem:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

Pentru evoluţia unui sistem în timp, este necesară rezolvarea ecuaţiei Schrödinger dependentă de timp:

$$H\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

JUSTIFICARE

Deşi ecuaţia Schrödinger ar trebui considerată ca un postulat, similar ecuaţiilor de mişcare ale lui Newton, se poate vedea că este adevărată, observând că ea implică relaţia de Broglie pentru o particulă în mişcare liberă. Mai întâi, ec. 10 se poate rearanja în:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}\{E - V(x)\}\psi$$

Dacă potenţialul este constant la valoarea V, atunci o soluţie a acestei ecuaţii este:

$$\psi = e^{ikx} = \cos kx + i\sin kx, \text{ unde } k = \left(\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Cos kx (sau sin kx) reprezintă o undă de lungime de undă $\lambda = 2\pi/k$, după cum se poate vedea prin compararea lui cos kx cu forma standard a unei unde armonice, $\cos(2\pi x/\lambda)$. Mărimea $E - V$ este egală cu energia cinetică a particulei, E_K, astfel încât $k = (2mE_K/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}$, care implică $E_K = k^2\hbar^2/2m$. Întrucât $E_K = p^2/2m$, rezultă că

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

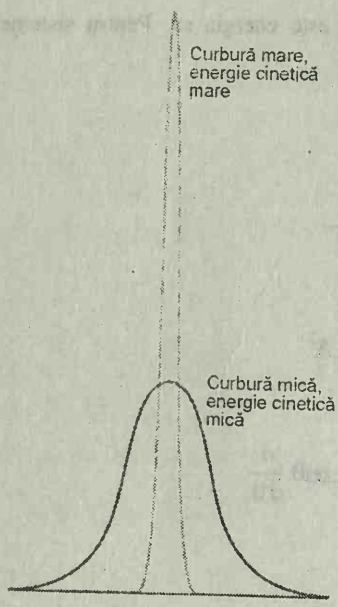


Fig. 11.12. Chiar dacă o funcţie de undă nu are forma unei unde periodice, este posibil să deducem din ea valoarea energiei cinetice medii a unei particule, analizând curbura sa medie. Figura ilustrează două funcţii de undă: funcţia mai ascuţit curbată corespunde unei energii cinetice mai mari decât funcţia mai puţin curbată.

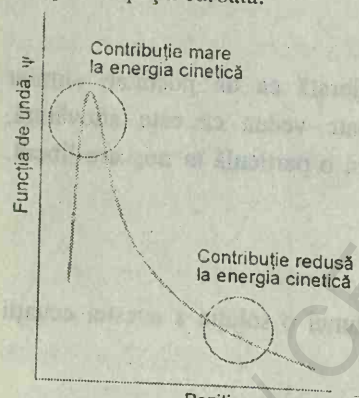


Fig. 11.13. Energia cinetică observată a undei este medie a contribuţiilor de la întregul spaţiu acoperit de funcţia de undă. Regiunile de curbură accentuată contribuie cu o energie cinetică mare la medie, regiunile mai puţin curbate contribuie doar cu o energie cinetică mică.

$$p = k\hbar\,.$$

Prin urmare, impulsul este legat de lungimea de undă a funcţiei de undă prin:

$$p = \frac{2\pi}{\lambda} \times \frac{h}{2\pi} = \frac{h}{\lambda},$$

care este relaţia lui de Broglie.

Să stabilim acum semnificaţia unei funcţii de undă. Pentru aceasta, vom folosi relaţia de Broglie (sau, echivalent, soluţia stabilită la *Justificare*), conform căreia:

$$\lambda = \frac{h}{\{2m(E-V)\}^{\frac{1}{2}}} \qquad (11)$$

Această ecuaţie arată că, *cu cât este mai mare diferenţa dintre energia totală şi energia potenţială, cu atât este mai scurtă lungimea de undă a funcţiei de undă.* Cu alte cuvinte, *cu cât este mai mare energia cinetică, cu atât este mai scurtă lungimea de undă.* O particulă staţionară, care are energia cinetică zero (şi, deci, $E = V$), are o lungime de undă infinită, ceea ce înseamnă că funcţia sa de undă are aceeaşi valoare peste tot. Adică, pentru o particulă în repaus, ψ este constant.

Singurele funcţii de undă pe care le-am întâlnit până acum sunt unde reale (ca în Fig. 11.11). Vom întâlni, totuşi, funcţii de undă care nu se propagă armonic in spaţiu, ca cele arătate în Fig. 11.12. Astfel de unde nu au o "lungime de undă" şi, pentru a le întrepreta prin energia cinetică pe care o reprezintă, avem nevoie de o caracteristică mai generală a formei lor. Această trăsătură caracteristică este *curbura* funcţiei de undă, pe care pentru scopurile noastre o vom interpreta ca derivata a doua, $d^2\psi/dx^2$. Curbura unei funcţii de undă variază, în general, de la un punct la altul, şi la fel variază energia cinetică a particulei. Acolo unde funcţia de undă are o curbură accentuată, contribuţia sa la energia cinetică totală este mare (Fig. 11.13), iar unde nu are o curbură accentuată, contribuţia sa este mică. Energia cinetică *observată* a particulei este integrala tuturor contribuţiilor cinetice din fiecare regiune. Prin urmare, se poate aştepta ca particula să aibe o energie cinetică mare dacă curbura medie a lungimii de undă este mare. Astfel, o funcţie cu o lungime de undă scurtă (şi, deci, în medie, o curbură mare) are o energie cinetică mare, iar o funcţie de undă de lungime de undă mare (şi, deci, cu o curbură medie mică) are o energie cinetică mică.

Asocierea curburii accentuate cu energie cinetică mare va constitui o indicaţie valoroasă pentru interpretarea funcţiilor de undă şi prevederea formei lor. De exemplu, presupunem că trebuie să cunoaştem funcţia de undă a unei particule cu o energie totală dată şi o energie potenţială care scade cu creşterea lui x, ca în jumătatea inferioară a Fig. 11.14. Întrucât diferenţa $E - V = E_K$ creşte de la stânga la dreapta, funcţia de undă trebuie să prezinte o curbură mai pronunţată când x creşte; lungimea sa de undă scade în timp ce contribuţia sa

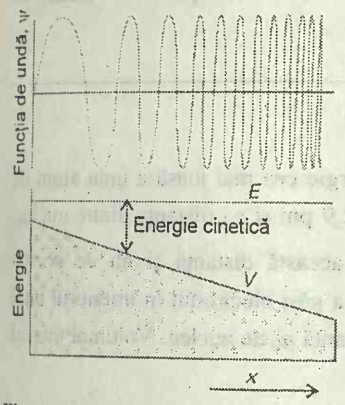


Fig. 11.14. Funcţia de undă a unei particule într-un potenţial descrescător spre dreapta şi, deci, supusă la o forţă constantă spre dreapta. Este arătată numai partea reală a funcţiei de undă, partea imaginară este similară, dar deplasată spre stânga.

locală la energia sa cinetică creşte. Se poate prevedea că funcţia de undă va arăta ca funcţia trasată în jumătatea superioară a Fig. 11.14, iar calcule mai detaliate confirmă această comportare.

11.4. Interpretarea lui Born dată funcţiei de undă

Interpretarea funcţiei de undă prin poziţia particulei pe care o descrie se bazează pe o sugestie făcută de Max Born. El a folosit o analogie cu teoria ondulatorie a luminii, în care pătratul amplitudinii unei unde electromagnetice dintr-o regiune este interpretat ca intensitatea acesteia şi, deci (în termeni cuantici), ca o măsură a posibilităţii ca un foton să fie situat în acea regiune. **Interpretarea lui Born** asupra funcţiei de undă este aceea că pătratul funcţiei de undă (sau $\psi^*\psi$, dacă ψ este complexă) într-un punct este proporţional cu probabilitatea de a găsi particula în acel punct. În particular, pentru un sistem unidimensional (Fig. 11.15):

Dacă amplitudinea funcţiei de undă a unei particule este ψ într-un anumit punct x, atunci probabilitatea de a găsi particula între x şi $x + dx$ este proporţională cu $\psi^*\psi dx$.

Astfel, $\psi^*\psi$ este o **densitate de probabilitate** (întrucât ea trebuie să fie înmulţită cu densitatea unei regiuni infinitezimale pentru a obţine probabilitatea). Funcţia de undă ψ se numeşte **amplitudinea probabilităţii**. Pentru ca o particulă liberă să se deplaseze în spaţiul tridimensional (de exemplu, un electron în apropierea unui nucleu al unui atom), funcţia de undă depinde de punctul r de coordonate x, y şi z, şi interpretarea lui $\psi(r)$ este atunci (Fig. 11.16):

Dacă amplitudinea funcţiei de undă a unei particule este ψ într-un anumit punct r, atunci probabilitatea de a găsi particula într-un volum infinitezimal $d\tau = dxdydz$ în punctul r este proporţională cu $\psi^*\psi d\tau$.

Interpretarea lui Born elimină orice precauţie privind semnificaţia unei valori *negative* (şi, în general, complexe) a lui ψ : valoarea $\psi^*\psi$, care, adesea, se scrie $|\psi|^2$ şi se numeşte *modulul la pătrat* al lui ψ este reală şi niciodată negativă. Nu există vreo semnificaţie *directă* a valorii negative a unei funcţii de undă. De exemplu, semnul funcţiei de undă nu are nimic de-a face cu sarcina electrică a unei particule. O valoare negativă nu implică nici că particula lipseşte dintr-o regiune. O funcţie de undă este, prin urmare, foarte diferită de o undă în apă, unde o deplasare negativă corespunde la un nivel scăzut al apei, iar o deplasare pozitivă la un nivel ridicat: atât regiunile negative, cât şi cele pozitive ale unei funcţii de undă pot corespunde la o probabilitate mare de a găsi o particulă într-o regiune (Fig. 11.17), întrucât numai pătratul modulului funcţiei ψ are semnificaţie fizică. Totuşi, se va arăta mai departe că prezenţa regiunilor pozitive şi negative are o deosebită semnificaţie *indirectă*, întrucât ea conduce la posibi-

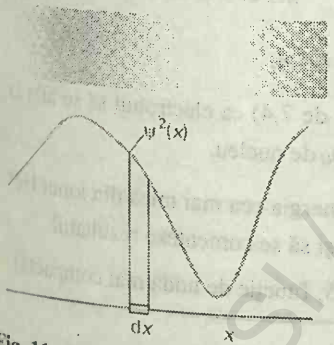


Fig. 11.15. Interpretarea funcţiei de undă. Probabilitatea de a găsi particula în punctele de pe axa x este reprezentată prin densitatea haşurării din jumătatea superioară a diagramei. Această densitate este determinată de *pătratul* funcţiei de undă în fiecare punct.

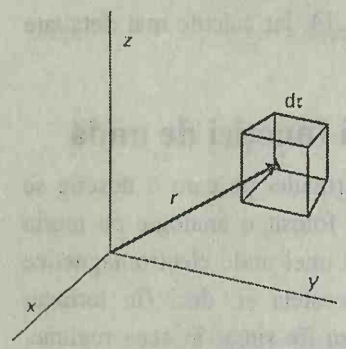


Fig. 11.16. Interpretarea lui Born a funcţiei de undă în spaţiul tridimensional presupune că probabilitatea de a găsi particula în elementul de volum $d\tau=dxdydz$ într-o anumită poziţie r este proporţională cu produsul lui $d\tau$ cu valoarea $\psi^*\psi$ în acel punct.

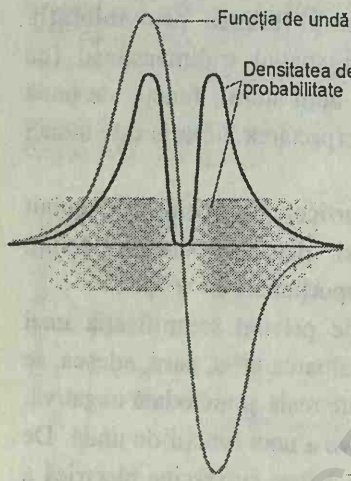


Fig. 11.17. Semnul unei funcţii de undă nu are o semnificaţie fizică directă: atât regiunile pozitive, cât şi cele negative ale acestei funcţii de undă corespund la aceeaşi distribuţie de probabilitate (redată prin pătratul lui ψ şi descrisă prin densitatea haşurării.

litatea interferenţei constructive şi distructive între funcţiile de undă ce corespund la atomi diferiţi.

Exemplul 11.3. *Interpretarea funcţiei de undă*

Funcţia de undă a unui electron în starea de energie cea mai joasă a unui atom de hidrogen este $\psi = Ne^{-r/a_0}$, cu N - o constantă, $a_0 = 52{,}9$ pm şi r - distanţa dintre nuclee. (Observăm că această funcţie de undă depinde de această distanţă şi nu de poziţia unghiulară). Să se calculeze probabilităţile relative de a găsi electronul în interiorul unui volum mic de 1,0 pm^3, situat (a) la nucleu, (b) la o distanţă a_0 de nucleu. Volumul total al unui atom de hidrogen este de ordinul 10^7 pm^3.

Metoda. Probabilitatea este egală cu $\psi^2 d\tau$, evaluată la distanţa cerută. Volumul 1,0 pm^3 este atât de mic, încât (chiar la scara atomului) poate fi neglijată variaţia lui ψ în interiorul său, iar probabilitatea se poate scrie ca fiind egală cu densitatea de probabilitate (ψ^2) evaluată la punctul de interes, înmulţită cu volumul de interes V. Adică, se face aproximaţia:

$$\text{Probabilitatea} = \int_{\text{volum}} \psi^2 d\tau \approx \psi^2 \int_{\text{volum}} d\tau = \psi^2 V$$

Rezolvare. În fiecare caz $V = 1{,}0$ pm^3. (a) La nucleu, $r = 0$, deci

$\psi^2 = 1{,}0 \times N^2$ şi

Probabilitatea = $(1{,}0 \times N^2) \times 1{,}0$ pm^3.

(b) La o distanţă $r = a_0$ într-o direcţie arbitrară,

$\psi^2 = N^2 e^{-2} = 0{,}14 \times N^2$

şi Probabilitatea = $(0{,}14 \times N^2) \times 1{,}0$ pm^3.

Prin urmare, raportul probabilităţilor este 1,0/0,14 = 7,4.

Comentariu. Notăm că este mai probabil (cu un factor de 7,4) ca electronul să se afle la nucleu, decât în acelaşi element de volum la o distanţă a_0 de nucleu.

Exerciţiul E11.3. Funcţia de undă pentru orbitalul cu energia cea mai mică din ionul He^+ este $\psi = Ne^{-2r/a_0}$. Să se repete calculul pentru acest ion şi să se comenteze rezultatul.

[55; funcţie de undă mai compactă]

Normarea

O proprietate matematică a ecuaţiei Schrödinger este că, dacă ψ este o soluţie, atunci şi $N\psi$ este soluţie, unde N este o constantă oarecare. Această proprietate este confirmată de observaţia că ψ există în fiecare termen din ecuaţia 10, astfel că orice factor poate fi simplificat. Această libertate de variere

a funcţiei de undă cu un factor constant înseamnă că este posibil întotdeauna să se găsească o **constantă de normare**, astfel încât proporţionalitatea din ecuaţia lui Born să devină o egalitate.

Vom găsi constanta de normare observând că, pentru o funcţie de undă normată $N\psi$, probabilitatea ca o particulă să se afle în regiunea dx este egală cu $(N\psi^*)(N\psi)\,dx$. În plus, suma peste tot spaţiul a acestor probabilităţi individuale trebuie să fie 1 (probabilitatea unei particule de a exista undeva în sistem este 1). Exprimată matematic, ultima cerinţă este:

$$N^2\int\psi^*\psi dx = 1 \tag{12}$$

unde integrala se ia pe tot spaţiul accesibil particulei. Constanta care normează o funcţie de undă arbitrară ψ este, deci:

$$N = \frac{1}{\left(\int\psi^*\psi dx\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{13}$$

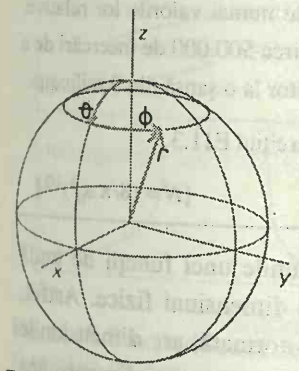


Fig. 11.18. Coordonate sferice. Raza r variază de la 0 la ∞; colatitudinea θ variază de la 0 (polul nord) la π (polul sud), iar unghiul azimutal ϕ de la 0 la 2π.

Prin urmare, prin evaluarea integralei, se poate găsi valoarea lui N. De acum înainte, (doar dacă stabilim altfel) vom folosi întotdeauna funcţiile de undă normalizate la 1; adică, presupunem că ψ include deja un factor, astfel încât:

$$\int\psi^*\psi dx = 1$$

În trei dimensiuni, funcţia de undă este normalizată dacă:

$$\int\psi^*\psi dx dy dz = 1$$

sau, mai succint, dacă

$$\int\psi^*\psi d\tau = 1 \tag{14}$$

unde $d\tau = dxdydz$. În toate aceste integrale, integrarea se face pe tot spaţiul. Pentru sisteme cu simetrie sferică, este cel mai bine să se lucreze în coordonate sferice (Fig. 11.18). În aceste coordonate,

$$x = r\sin\theta\cos\varphi;\quad y = r\sin\theta\sin\varphi;\quad z = r\cos\theta \tag{15}$$

$$d\tau = r^2\sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi \tag{16}$$

Pentru a acoperi tot spaţiul, raza variază de la 0 la ∞, colatitudinea θ de la 0 la π, iar azimutul φ de la 0 la 2π.

Exemplul 11.4. *Normarea unei funcţii de undă*

Să se normeze funcţia de undă folosită pentru atomul de hidrogen din exemplul 11.3.

Metoda. Trebuie să găsim factorul N care asigură ca integrala din ecuaţia 14 să fie egală cu 1. Întrucât funcţia de undă este de simetrie sferică, este preferabil să se lucreze în coordonate sferice.

Rezolvare. Integrala cerută este:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\int \psi^* \psi d\tau = N^2 \left(\int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} d\tau \right) \left(\int_0^\pi \sin\theta d\theta \right) \left(\int_0^{2\pi} d\phi \right) = N^2 \times \frac{a_0^3}{4} \times 2 \times 2\pi = \pi a_0^3 N^2$$

Prin urmare, ca această integrală să fie egală cu 1,

$$N = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}$$

şi funcţia de undă normată este:

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-r/a_0}.$$

Comentariu. Dacă acum se repetă exemplul 11.3, putem obţine probabilităţile reale de a găsi electronul în elementul de volum din fiecare poziţie, nu numai valorile lor relative. Rezultatele sunt (a) $2{,}2\times10^{-6}$, corespunzător la o şansă din circa 500.000 de încercări de a găsi electronul în volumul testat, şi (b) $3{,}1\times10^{-7}$, corespunzător la o şansă din 3 milioane.

Exerciţiul E11.4. Să se normeze funcţia de undă dată în exerciţiul E11.3.

$[N = (8/\pi\, a_0^3)^{1/2}]$

În cele din urmă ar trebui să notăm că dimensiunile unei funcţii de undă normate sunt 1/(lungime)$^{n/2}$, unde n este numărul de dimensiuni fizice. Astfel, într-o singură dimensiune, $n = 1$ şi o funcţie de undă normată, are dimensiunile 1/(lungime)$^{1/2}$. Pentru un sistem tridimensional, ea are dimensiunea 1/(lungime)$^{3/2}$.

Cuantificarea

Interpretarea lui Born impune restricţii severe asupra clasei de funcţii de undă permise. Principala restricţie este că ψ nu ar trebui să fie nicăieri infinită.[2] Dacă ar fi, atunci integrala din ecuaţia 14 ar fi infinită şi constanta de normare ar fi zero. Funcţia normată ar fi peste tot zero, exceptând unde este infinit, ceea ce nu este permis. Restricţia că ψ este finită peste tot elimină multe din soluţiile posibile ale ecuaţiei Schrödinger, întrucât multe soluţii permise matematic cresc la infinit.

Cerinţa ca ψ să fie peste tot finită nu este o restricţie impusă doar de interpretarea lui Born. Se poate imagina (şi vom întâlni) o funcţie care conduce la mai multe valori $\psi^*\psi$ într-un singur punct. Interpretarea lui Born impune că astfel de funcţii nu sunt permise, deoarece ar fi absurd să avem mai multe

[2] Vârfurile infinit ascuţite sunt permise atâta timp cât au lărgimea zero. Adevărata restricţie este că funcţia de undă nu trebuie să fie infinită pe nici o regiune finită. În mecanica cuantică elementară este suficientă restricţia mai simplă ca ψ să fie finit.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

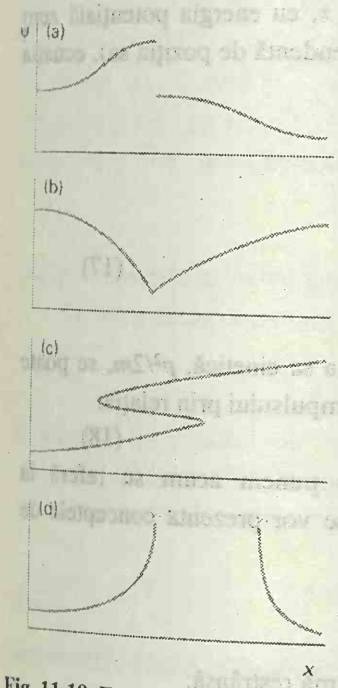


Fig. 11.19. Funcţia de undă trebuie să satisfacă restricţii severe pentru a fi permisă. (a) Nepermisă pentru că nu este continuă; (b) nepermisă pentru că panta ei este discontinuă; (c) nepermisă pentru că nu este univocă; (d) nepermisă pentru că este infinită pe o regiune finită.

posibilităţi de a găsi particula în acelaşi punct. Această restricţie este exprimată spunând că funcţia de undă este **univocă**, adică are o singură valoare în fiecare punct al spaţiului.

Ecuaţia Schrödinger implică, la rândul ei, unele restricţii matematice asupra tipului de funcţii care vor exista. Întrucât este o ecuaţie diferenţială de ordinul doi, derivata a doua a lui ψ trebuie să fie bine definită, pentru ca ecuaţia să fie aplicabilă peste tot. Putem lua derivata a doua a unei funcţii numai dacă ea este continuă (nu prezintă salturi, Fig. 11.19) şi dacă derivata întâi este continuă (nu există puncte de întoarcere)[3].

Prin urmare, funcţiile de undă trebuie (a) să fie continue, (b) să aibă derivata întâi continuă.

Rezultă, deci, că ψ trebuie să fie continuă, să aibă o pantă continuă, să fie univocă şi peste tot definită. O funcţie de undă permisă nu poate fi peste tot zero, deoarece particula pe care o descrie trebuie să fie undeva. Aceste restricţii sunt atât de severe, încât, în general, nu există soluţii permise ale ecuaţiilor Schrödinger pentru valori arbitrare ale energiei E. Cu alte cuvinte, *o particulă poate avea numai anumite energii*, pentru că altfel, funcţia sa de undă nu ar fi permisă fizic. Adică, *energia unei particule este cuantificată*. Energiile permise pot fi găsite prin rezolvarea ecuaţiei Schrödinger pentru mişcări de diferite feluri şi alegând soluţiile conform cu restricţiile de mai sus. Acesta este conţinutul capitolului următor.

Rezumat

Este util să subliniem principalele idei prezentate până acum. În primul rând, mecanica clasică, în care conceptul central este traiectoria unei particule, nu mai poate fi aplicată la corpuri mici, cum sunt atomii şi particulele subatomice. Ea trebuie înlocuită cu mecanica cuantică, în care conceptul central este funcţia de undă. Funcţia de undă conţine toate informaţiile asupra sistemului şi ne permite să prevedem probabilitatea de a găsi o particulă în orice punct în spaţiu. În timp ce ecuaţiile de mişcare ale lui Newton sunt baza mecanicii clasice şi sunt folosite pentru a calcula traiectoria unei particule, mecanica cuantică se bazează pe ecuaţia Schrödinger, care se foloseşte pentru calculul funcţiei de undă. Deşi există un număr infinit de soluţii ale ecuaţiei Schrödinger permise matematic, interpretarea lui Born a funcţiei de undă impune că soluţii permise ale ecuaţiei pot exista numai pentru anumite valori ale energiei. Adică, restricţiile asupra funcţiei de undă conduc automat la cuantificarea energiei.

---

[3] Trei sunt cazurile pe care le vom întâlni, în care funcţia de undă permisă are puncte de întoarcere. Aceste cazuri apar când energia potenţială are proprietăţi speciale, în care creşte brusc la infinit. Când energia potenţială este netedă şi finită, panta funcţiei de undă trebuie să fie continuă; dacă energia potenţială devine infinită, atunci nu este necesar ca panta funcţiei să fie continuă.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PRINCIPIILE MECANICII CUANTICE

Acum se pot introduce unele din principalele concepte ale mecanicii cuantice, considerând o particulă liberă pe o anumită direcţie. Pentru o particulă de masă m, liberă să se deplaseze paralel cu axa x, cu energia potenţială zero ($V = 0$ peste tot, deci energia particulei este independentă de poziţia sa), ecuaţia Schrödinger este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

Soluţiile acestei ecuaţii au forma:

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \tag{17}$$

unde A şi B sunt constante[4].

Întrucât energia totală a particulei este energia sa cinetică, $p^2/2m$, se poate arăta că valoarea constantei k determină mărimea impulsului prin relaţia:

$$p = kh/2\pi \tag{18}$$

Una din întrebările pe care trebuie să le punem acum se referă la semnificaţia coeficienţilor A şi B. In acest scop se vor prezenta conceptele de bază ale mecanicii cuantice.

11.5. Operatori şi observabile

Ecuaţia Schrödinger poate fi rescrisă într-o formă restrânsă:

$$H\psi = E\psi \tag{19a}$$

cu

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \tag{19b}$$

Mărimea H este un **operator**, adică o operaţie care se aplică unei funcţii ψ. În acest caz, operaţia constă în efectuarea derivatei a doua a lui ψ şi (după înmulţirea cu $-\hbar^2/2m$) adunarea cu rezultatul înmulţirii lui ψ cu V. Operatorul H joacă un rol special în mecanica cuantică şi se numeşte **operatorul hamiltonian**, după numele matematicianului din secolul al XIX-lea, William Hamilton. Hamilton a dezvoltat o formă de mecanică clasică ce poate fi uşor convertită în mecanică cuantică şi care arată foarte clar legătura dintre cele două teorii.

---

[4] O relaţie matematică utilă este:

$e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$.

Rezultă că soluţiile din ecuaţia 17 se mai pot scrie:

$\psi = C \cos kx + D \sin kx$,

unde C şi D sunt constante.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valori proprii şi funcţii proprii

Dacă se scrie ecuaţia Schrödinger ca în ecuaţia 19a, ea apare ca o ecuaţie cu valori proprii, o ecuaţie de forma:

(operator)(funcţie) = (factor constant)×(aceeaşi funcţie)

În simboluri, notând funcţia cu f, operatorul cu $\hat{\Omega}$ şi factorul constant prin ω:

$$\hat{\Omega} f = \omega f \qquad (20)$$

Factorul ω se numeşte **valoarea proprie** a operatorului $\hat{\Omega}$. În ecuaţia 19a, valoarea proprie este energia. Funcţia f (care trebuie să fie aceeaşi de fiecare parte a unei ecuaţii cu valori proprii) se numeşte **funcţie proprie** şi este diferită pentru fiecare valoare proprie. În ecuaţia 19a, funcţia proprie este funcţia de undă corespunzătoare energiei E.

Exemplul 11.5. *Identificarea unei funcţii proprii*

Să se arate că e^{ax} este o funcţie proprie a operatorului d/dx şi să se găsească valoarea proprie corespunzătoare. Să se arate că e^{ax^2} nu este o funcţie proprie pentru d/dx.

Metoda. Trebuie să operăm asupra funcţiei cu operatorul şi să verificăm dacă rezultatul este funcţia originală înmulţită cu un factor constant.

Rezolvare. Pentru $\hat{\Omega}$ = d/dx şi $f = e^{ax}$:

$$\hat{\Omega} f = \frac{de^{ax}}{dx} = ae^{ax} = af .$$

Prin urmare, e^{ax} este o funcţie proprie a lui d/dx, iar valoarea sa proprie este a. Pentru $f = e^{ax^2}$,

$$\hat{\Omega} f = \frac{de^{ax^2}}{dx} = 2axe^{ax^2} = 2ax \times f ,$$

care nu este o funcţie proprie, chiar dacă în dreapta se obţine f, întrucât f se înmulţeşte cu un factor variabil ($2ax$), nu cu un factor constant.

Comentariu. În multe cazuri, mecanica cuantică implică găsirea funcţiilor de undă proprii ale unui operator, în special, operatorul hamiltonian pentru energie.

Exerciţiul E11.15. Funcţia cos ax este o funcţie proprie pentru (a) d/dx, (b) d^2/dx^2?

[(a)Nu, (b)Da.]

Importanţa ecuaţiilor cu valori proprii este că modelul

(operatorul energiei)(funcţie de undă) = (energie)×(funcţie de undă)

exemplificat prin ecuaţia Schrödinger se aplică şi pentru alte **observabile** sau proprietăţi măsurabile ale unui sistem. Astfel, în multe cazuri se poate scrie:

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

(operatorul corespunzător unei observabile)(funcţie de undă) =
= (valoarea observabilei)×(funcţia de undă).

Simbolul $\hat{\Omega}$ din ecuaţia 20 este atunci interpretat ca un operator (de exemplu energia), iar valoarea proprie ω este valoarea acelei observabile (de exemplu valoarea energiei E). Prin urmare, dacă se cunoaşte atât funcţia de undă ψ, cât şi operatorul $\hat{\Omega}$ corespunzător observabilei de interes, Ω, iar funcţia de undă este o funcţie proprie operatorului $\hat{\Omega}$, atunci se poate prevedea rezultatul unei observări a proprietăţii Ω (de exemplu energia unui atom) prin explicitarea factorului ω din ecuaţia cu valori proprii:

$$\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$$

Pe scurt, se va arăta în ce măsură poate fi prevăzută valoarea unei observabile, când funcţia de undă a sistemului nu este o funcţie proprie a operatorului $\hat{\Omega}$.

Operatori

Mai întâi, se va ilustra procedeul concret de stabilire şi folosire a operatorului unei observabile date. Conform postulatelor fundamentale ale mecanicii cuantice (*Anexa 6*), forma operatorului pentru impulsul paralel cu axa x este:

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \tag{21}$$

Deci, pentru a găsi componenta pe axa x a impulsului unei particule, din ecuaţia cu valori proprii

$$\hat{p}\psi = p\psi\ ,$$

derivăm funcţia de undă în raport cu x şi apoi scoatem impulsul p din ecuaţia cu valori proprii:

$$\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} = p\psi$$

Analog, operatorul de poziţie în lungimea axei x este înmulţirea cu coordonata x:

$$\hat{x} = x\times \tag{22}$$

Această expresie este de asemenea justificată în *Anexa 6*.

Presupunem acum că funcţia de undă a particulei libere, ecuaţia 17, are $B = 0$, atunci:

$$\psi = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}.$$

Rezultă că ecuaţia pentru găsirea impulsului unei particule cu această funcţie este:

$$\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}A\frac{\mathrm{d}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}}{\mathrm{d}x} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}A\times \mathrm{i}k\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} = \hbar kA\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} = k\hbar\psi$$

Deci, $p = \hbar k$, cum deja se cunoaşte. Presupunem acum că funcţia de undă are $A = 0$, deci:

$$\psi = B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}.$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Atunci, prin acelaşi raţionament, $p = -\hbar k$. Rezultă că o particulă descrisă prin a doua funcţie de undă are aceeaşi valoare a impulsului (şi aceeaşi energie cinetică) dar este orientată spre $-x$.

Putem acum rezuma principalele idei stabilite până acum astfel:

(1) Pentru a găsi valoarea proprie a unei observabile de la o funcţie de undă, se acţionează asupra funcţiei de undă cu operatorul proprietăţii respective. Dacă rezultatul este o ecuaţie cu valori proprii, atunci valoarea cerută este valoarea proprie a operatorului.

(2) Funcţia de undă pentru o particulă ce se deplasează spre $+x$ este proporţională cu e^{ikx}, iar pentru o particulă în mişcare în direcţia $-x$ este proporţională cu e^{-ikx}. În fiecare caz, valoarea impulsului este $k\hbar$.

11.6. Superpoziţie şi valori de aşteptare

Presupunem acum că funcţia de undă din ecuaţia 17 are $A = B$. Care este impulsul particulei pe care o descrie? Imediat intrăm în dificultate dacă folosim tehnica operatorilor. Funcţia de undă este:

$$\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A\cos kx$$

(vezi nota de subsol 4) care este perfect valabilă ca funcţie de undă. Totuşi, când se operează cu p, se obţine:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi}{dx} = \frac{2A\hbar}{i}\frac{d(\cos kx)}{dx} = -\frac{2kA\hbar}{i}\sin kx$$

care nu este o ecuaţie cu valori proprii, întrucât funcţia din dreapta este diferită de funcţia iniţială. Trebuie să adăugăm la interpretarea dată mai sus o remarcă asupra modului de interpretare a unei funcţii de undă care este o funcţie proprie a unui operator.

Superpoziţia liniară a funcţiilor de undă

Dacă o funcţie de undă a unei particule nu este funcţie proprie a unui operator, proprietatea la care corespunde operatorul nu are o valoare definită. Cu toate acestea, în exemplul analizat, impulsul nu este total nedefinit, întrucât cosinusul funcţiei de undă este o **superpoziţie liniară**, sau suma lui e^{ikx} cu e^{-ikx}, şi aceste două funcţii, după cum vom vedea, corespund fiecare la stări definite ale impulsului. Suprapunerea liniară se poate scrie simbolic astfel:

$$\psi = \psi_{\rightarrow} + \psi_{\leftarrow}$$

unde $\psi_{\rightarrow}$ corespunde particulei cu impuls $+k\hbar$, iar $\psi_{\leftarrow}$ corespunde particulei cu impuls $-k\hbar$. Interpretarea acestei funcţii de undă compuse este aceea că, dacă într-o serie de observaţii impulsul unei particule se măsoară de un număr mare de ori, atunci se va găsi că *valoarea* sa va fi $k\hbar$ în toate măsurătorile (întrucât aceasta este valoarea pentru fiecare componentă a funcţiei de undă). Totuşi, pentru că cele două componente ale funcţiilor de undă au aceeaşi pondere în suprapunere, *jumătate* din măsurători vor arăta că particulele se deplasează către

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dreapta, iar cealaltă *jumătate*, că particulele se deplasează spre stânga. Conform mecanicii cuantice, nu se poate prevedea în ce direcţie se va mişca în realitate particula; tot ceea ce putem spune este că, într-o lungă serie de observaţii, există probabilităţi egale ca particula să se deplaseze în cele două sensuri.

Aceeaşi interpretare se aplică oricărei funcţii de undă scrise ca o combinaţie liniară a funcţiilor proprii unui operator. Astfel, presupunem că funcţia de undă este cunoscută ca o suprapunere de mai multe funcţii proprii pentru diferite impulsuri, şi se scrie în forma

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots = \sum_k c_k\psi_k \tag{23}$$

unde c_k sunt coeficienţi numerici şi ψ_k corespund la diferite stări ale impulsului. Atunci, conform mecanicii cuantice,

(1) La măsurarea impulsului, într-o singură observaţie, se va găsi una din valorile corespunzătoare lui ψ_k, ce contribuie la suprapunere.

(2) Nu se poate prevedea care din aceste valori posibile se va obţine. Totuşi, probabilitatea de măsurare a unei valori particulare dintr-o serie de observaţii este proporţională cu pătratul modulului coeficientului său de superpoziţie, $|c_k|^2$.

(3) Valoarea medie a unui număr mare de observaţii este dată de valoarea de aşteptare $\langle\Omega\rangle$ a operatorului $\hat{\Omega}$.

Valoarea de aşteptare sau speranţa matematică a unui operator $\hat{\Omega}$ este definită ca:

$$\langle\Omega\rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau \tag{24}$$

Această formulă este adevărată numai pentru funcţii de undă normate.

JUSTIFICARE

Dacă ψ este o funcţie proprie a lui $\hat{\Omega}$ cu valoarea proprie ω, valoarea de aşteptare este:

$$\langle\Omega\rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau = \int \psi^* \omega \psi d\tau = \omega \int \psi^* \psi d\tau = \omega$$

întrucât ω este o constantă şi poate fi scos de sub integrală, iar integrala rezultată este 1 pentru o funcţie de undă normată. Interpretarea acestei expresii este că, întrucât fiecare observare a proprietăţii Ω conduce la valoarea ω (deoarece funcţia de undă este o funcţie proprie a observaţiei), valoarea medie a tuturor observaţiilor este tot ω.

Chiar dacă ψ nu este o funcţie proprie a operatorului în discuţie, ea poate fi scrisă ca o combinaţie liniară de funcţii proprii. Pentru simplitate, presupunem că este suma a două funcţii proprii (cazul general, ecuaţia 23, poate fi uşor dezvoltat). Atunci:

$$\langle\Omega\rangle = \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* \hat{\Omega} (c_1\psi_1 + c_2\psi_2) d\tau =$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$= \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^*(c_1\omega_1\psi_1 + c_2\omega_2\psi_2)d\tau =$$
$$= c_1^*c_1\omega_1\int \psi_1^*\psi_1 d\tau + c_2^*c_2\omega_2\int \psi_2^*\psi_2 d\tau +$$
$$+c_1^*c_2\omega_2\int \psi_1^*\psi_2 d\tau + c_2^*c_1\omega_1\int \psi_2^*\psi_1 d\tau =$$
$$= |c_1|^2\omega_1 + |c_2|^2\omega_2.$$

În final s-a folosit faptul că funcţiile de undă individuale sunt normate (astfel că integralele pătratelor lor sunt egale cu 1) şi că integralele produselor de funcţii de undă corespunzătoare la diferite valori proprii sunt zero. Acest ultim rezultat general este demonstrat în *Anexa 6*. Expresia care s-a obţinut:

$$\langle\Omega\rangle = |c_1|^2\omega_1 + |c_2|^2\omega_2$$

arată că valoarea de aşteptare este suma celor două valori proprii, ponderate de probabilităţile ca fiecare din ele să se găsească într-o serie de măsurători. Deci, valoarea de aşteptare este valoarea medie a unei serii de observaţii.

Exemplul 11.6. *Calcularea valorii de aşteptare*

Să se calculeze valoarea medie a distanţei unui electron de nucleu în atomul de hidrogen, în starea sa de energie minimă.

Metoda. Raza medie este valoarea de aşteptare a operatorului corespunzător distanţei de nucleu, care reprezintă înmulţirea cu r. Pentru a evalua pe $\langle r\rangle$, trebuie să cunoaştem funcţia de undă normată (din exemplul 11.14) şi, apoi, să calculăm integrala din ecuaţia 24. O integrală utilă pentru calcule de funcţii de undă atomice este:

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax}dx = \frac{n!}{a^{n+1}},$$

unde prin $n!$ se notează n factorial: $n! = n(n-1)(n-2)\cdots 1$.

Rezolvare. Valoarea medie este dată de valoarea de aşteptare:

$$\langle r\rangle = \int \psi^* r\psi d\tau$$

pe care o evaluăm folosind coordonatele sferice. Folosind funcţia normată din exemplul 11.4, se obţine:

$$\langle r\rangle = \frac{1}{\pi a_0^3}\left(\int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}}dr\right)\left(\int_0^\pi \sin\theta d\theta\right)\left(\int_0^{2\pi} d\phi\right) =$$
$$= \frac{1}{\pi a_0^3}\times\frac{3!a_0^4}{2^4}\times 2\times 2\pi = \frac{3}{2}a_0$$

Cum $a_0 = 52{,}9$ pm (exemplul 11.3), $\langle r\rangle = 79$ pm.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comentariu. Rezultatul $\langle r \rangle$ = 79 pm arată că, dacă se face un număr foarte mare de măsurători ale distanţei electronului de nucleu, atunci valoarea medie va fi de 79 pm. Totuşi, fiecare rezultat în parte va da un rezultat diferit, întrucât funcţia de undă nu este o funcţie proprie a operatorului corespunzător lui r.

Exerciţiul E11.6. Să se calculeze distanţa pătratică medie $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ a electronului de nucleu în atomul de hidrogen. $[\sqrt{3}a_0]$

Principiul de incertitudine

Am văzut că, dacă funcţia de undă este Ae^{ikx}, atunci particula pe care o descrie are o stare definită de impulsul $k\hbar$, când se deplasează spre dreapta (x pozitiv). S-ar putea pune şi întrebarea: care este poziţia particulei când se află în această stare? Interpretarea lui Born va răspunde la această întrebare prin formarea densităţii de probabilitate. În acest caz:

$$\psi^*\psi = (Ae^{ikx})^*(Ae^{ikx}) = A^2(e^{-ikx})(e^{ikx}) = A^2$$

Această densitate de probabilitate este o constantă A^2, independentă de x. Prin urmare, particula are o probabilitate egală de a se găsi în orice punct pe axa x. Cu alte cuvinte, *dacă impulsul este precis specificat, este imposibil să se prevadă poziţia particulei.* Această definiţie reprezintă doar o latură a **principiului de incertitudine al lui Heisenberg**, unul din cele mai celebre rezultate ale mecanicii cuantice:

Este imposibilă cunoaşterea simultană, cu orice precizie, atât a impulsului, cât şi a poziţiei unei particule.

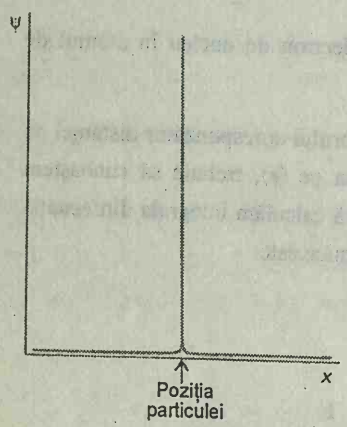


Fig. 11.20. Funcţia de undă pentru o particulă situată într-o poziţie bine definită este o funcţie ascuţită, de amplitudine zero peste tot , cu excepţia poziţiei particulei.

Înainte de discutarea mai departe a principiului, să prezentăm şi cealaltă latură a sa, şi anume, dacă poziţia unei particule este exact precizată, atunci nu se poate spune nimic despre impulsul său. Argumentarea se deduce din exprimarea unei funcţii de undă ca o suprapunere de funcţii proprii. Dacă se ştie că o particulă este situată într-o poziţie bine definită, atunci funcţia sa de undă trebuie să fie mare acolo şi zero în rest (Fig. 11.20). O astfel de funcţie poate fi obţinută prin adunarea unui mare număr de funcţii armonice (sin şi cos) sau, ceea ce este echivalent, a unui număr de funcţii e^{ikx}. Altfel spus, putem crea o funcţie de undă precis localizată prin formarea unei combinaţii lineare de funcţii de undă, care corespund la mai multe impulsuri diferite. Suprapunerea mai multor funcţii armonice conduce la o funcţie de undă largă, insuficient definită (Fig. 11.21 a).

Cu toate acestea, la creşterea numărului de funcţii de undă din suprapunere, funcţia de undă devine tot mai ascuţită, datorită interferenţei constructive dintre regiunile pozitive şi negative ale undelor individuale (Fig. 11.21b). Când se foloseşte un număr infinit de componente, funcţia de undă este ascuţită şi infinit de îngustă (Fig.11.21c), ceea ce corespunde localizării perfecte a particulei. Acum particula este perfect localizată, dar pe seama pierderii tuturor informaţiilor asupra impulsului său. Aceasta deoarece, după cum s-a arătat mai

sus, o măsurare a impulsului va avea ca rezultat oricare din numărul infinit de unde din suprapunere şi nu se poate prevedea la care dintre ele corespunde.

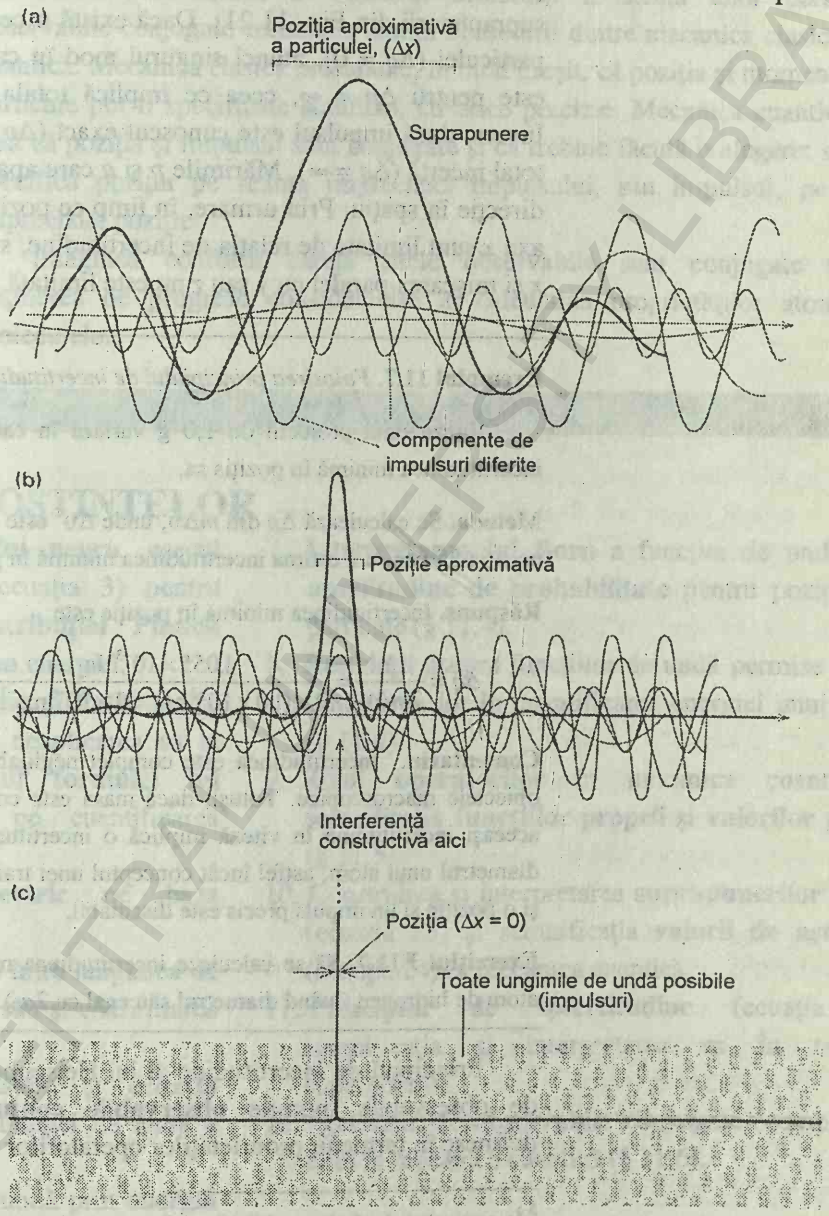


Fig. 11.21. (a) Funcţia de undă pentru o particulă cu o poziţie prost definită poate fi privită ca suprapunere a mai multe funcţii de undă cu lungimi de undă definite, care interferă constructiv într-un loc şi distructiv în rest. (b) Când se folosesc mai multe unde în suprapunere, poziţia devine mai precisă pe seama incertitudinii impulsului particulei. (c) Pentru a construi funcţia de undă a unei particule perfect localizate, este necesar un număr infinit de unde.

Deci, dacă se cunoaşte precis poziţia particulei, impulsul său este total imprecis. O versiune cantitativă a acestui rezultat se poate obţine, considerând valorile de aşteptare pentru poziţie şi impuls:

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2}\hbar \tag{25}$$

În această ecuaţie, Δp este "incertitudinea" de impuls (strict, este radical din abaterea pătratică medie a impulsului de la valoarea sa medie) paralel cu axa q,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar Δq este incertitudinea de poziţie în lungul acelei axe (radical din abaterea pătratică medie a poziţiei de la poziţia medie, în esenţă, semilărgimea suprapunerii din Fig. 11.21). Dacă există o certitudine completă asupra poziţiei particulei ($\Delta q = 0$), atunci singurul mod în care poate fi satisfăcută ecuaţia 25 este pentru $\Delta p = \infty$, ceea ce implică totala incertitudine asupra impulsului. Invers, dacă impulsul este cunoscut exact ($\Delta p = 0$), atunci poziţia trebuie să fie total incertă ($\Delta q = \infty$). Mărimile p şi q care apar în ecuaţia 25 se referă la aceeaşi direcţie în spaţiu. Prin urmare, în timp ce poziţia pe axa x şi impulsul paralel cu axa x sunt limitate de relaţia de incertitudine, situarea simultană a poziţiei pe axa x şi mişcarea paralel cu y sau z nu este limitată.

Exemplul 11.7. *Folosirea principiului de incertitudine*

Viteza unui proiectil de 1,0 g variază în cadrul a 1×10^{-6} ms^{-1}. Să se calculeze incertitudinea minimă în poziţia sa.

Metoda. Se calculează Δp din $m\Delta\upsilon$, unde $\Delta\upsilon$ este imprecizia în viteză; se foloseşte apoi ecuaţia 25 pentru a estima incertitudinea minimă în poziţie, Δq.

Răspuns. Incertitudinea minimă în poziţie este:

$$\Delta q = \frac{\hbar}{2m\Delta\upsilon} = \frac{1{,}055\times10^{-34}\,\text{Js}}{2\times(1{,}0\times10^{-3}\,\text{kg})\times(1\times10^{-6}\,\text{ms}^{-1})} = 5\times10^{-26}\,\text{m}$$

Comentariu. Incertitudinea este complet neglijabilă pentru orice scop practic privind obiectele macroscopice. Totuşi, dacă masa este comparabilă cu a unui electron, atunci aceeaşi incertitudine în viteză implică o incertitudine în poziţie mult mai mare decât diametrul unui atom, astfel încât conceptul unei traiectorii, care să posede în acelaşi timp şi o poziţie şi un impuls precis este discutabil.

Exerciţiul E11.7. Să se calculeze incertitudinea minimă în viteza unui electron într-un atom de hidrogen (luând diametrul său egal cu $2a_0$). [500 km s^{-1}]

Principiul de incertitudine al lui Heisenberg se aplică la o serie de perechi de observabile, numite **observabile conjugate** (complementare), care se definesc în termenii proprietăţilor operatorilor lor[5].

---

[5] În particular, două observabile Ω_1 şi Ω_2 sunt conjugate dacă operatorii lor satisfac relaţia:

$$\hat{\Omega}_1\hat{\Omega}_2 \neq \hat{\Omega}_2\hat{\Omega}_1$$

Astfel, poziţia x şi impulsul în lungul axei x sunt conjugate, întrucât (ştiind că operatorii operează întotdeauna asupra unei funcţii de undă):

$$\hat{x}\hat{p}\psi = x\times\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$$

în timp ce:

$$\hat{p}\hat{x}\psi = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}(x\psi)}{\mathrm{d}x} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\psi + x\times\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$$

ceea ce nu este acelaşi lucru.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Alte observabile conjugate includ proprietăţi legate de momentul unghiular (pe care-l vom întâlni în capitolul următor). Existenţa unor perechi de observabile conjugate constituie esenţa deosebirii dintre mecanica clasică şi cea cuantică. Mecanica clasică presupune, în mod greşit, că poziţia şi momentul unei particule pot fi specificate simultan, cu orice precizie. Mecanica cuantică arată însă că poziţia şi impulsul sunt conjugate şi că trebuie făcută o alegere: se poate specifica poziţia pe seama impreciziei impulsului, sau impulsul, pe seama impreciziei poziţiei.

Imaginea conform căreia unele observabile sunt conjugate permite obţinerea de progrese considerabile în calcularea proprietăţilor atomilor şi moleculelor.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Caracteristicile **radiaţiei corpului negru**, eşecul **legii clasice Reyleigh-Jeans** (ecuaţia 3) pentru explicarea sa şi succesul **distribuţiei Planck** (ecuaţia 5) bazată pe **cuantificarea** energiei.
2. Interpretarea clasică a **legii Dulong şi Petit** pentru capacitatea calorică (ecuaţia 6), neaplicarea sa la temperaturi scăzute şi succesul **formulei lui Einstein** (ecuaţia 7) bazată pe cuantificarea oscilatorilor materiali.
3. Interpretarea **efectului fotoelectric** pe baza fotonilor radiaţiei (ecuaţia 8).
4. **Relaţia lui de Broglie** (ecuaţia 9) între lungimea de undă a unei particule şi impulsul său şi confirmarea ei prin difracţie de electroni.
5. **Funcţia de undă** a unui sistem şi **ecuaţia Schrödinger** pentru calcularea funcţiei de undă a unui sistem (ecuaţia 10).
6. Interpretarea curburii funcţiei de undă prin **energia cinetică** a particulei (§ 11.3).
7. **Interpretarea lui Born** a funcţiei de undă ca o **amplitudine de probabilitate** pentru poziţia unei particule (§ 11.4).
8. **Restricţii** asupra funcţiilor de undă permise fizic şi implicarea lor în cuantificarea energiei unui sistem (§ 11.4).
9. Rolul **operatorilor** în mecanica cuantică şi semnificaţia **funcţiilor proprii** şi **valorilor proprii** (§ 11.5).
10. Construirea şi interpretarea **suprapunerilor liniare** (ecuaţia 23) şi semnificaţia **valorii de aşteptare** (ecuaţia 24) în mecanica cuantică.
11. **Principiul de incertitudine** (ecuaţia 25), semnificaţia şi interpretarea sa în termenii superpoziţiei.
12. Conceptul de **observabile conjugate** (complementare) în mecanica cuantică (§ 11.6).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12 TEORIA CUANTICĂ METODE ŞI APLICAŢII

Mişcarea de translaţie
12.1. Particula în groapa de potenţial
12.2. Mişcarea în două dimensiuni
12.3. Efectul tunel

Mişcarea de vibraţie
12.4. Nivelele de energie
12.5. Funcţiile de undă

Mişcarea de rotaţie
12.6. Rotaţia în două dimensiuni
12.7. Rotaţia în trei dimensiuni
12.8. Spinul

Verificarea cunoştinţelor

Pentru a stabili proprietăţile particulelor conform mecanicii cuantice, trebuie rezolvată ecuaţia Schrödinger corespunzătoare pentru sistem. Acest capitol prezintă, în esenţă, soluţiile pentru cele trei tipuri fundamentale de mişcare: translaţia, vibraţia şi rotaţia. Se va observa că, impunând anumite condiţii soluţiilor ecuaţiei Schrödinger, vor fi permise numai anumite funcţii de undă şi energiile corespunzătoare acestora. Prin urmare, cuantificarea decurge ca o consecinţă firească a rezolvării ecuaţiei. În plus, se va vedea că formele funcţiilor de undă permise pot fi adesea anticipate pe baza relaţiei de Broglie, ca şi forma undelor care convin sistemului. Soluţiile vor scoate la lumină o serie de proprietăţi neclasice ale particulelor şi, ca urmare, cu totul surprinzătoare, în special capacitatea lor de a pătrunde în regiuni cu totul interzise de fizica clasică şi limitatea unui corp în rotaţie doar la anumite orientări spaţiale. Vom întâlni, de asemenea, o proprietate a electronului, spinul său, care nu are corespondent clasic. Dar această proprietate se va dovedi cheia înţelegerii sistemului periodic, precum şi a formării legăturilor chimice. În cadrul capitolului, se vor introduce o serie de caracteristici tehnice ale mecanicii cuantice (ca ortogonalitatea funcţiilor de undă sau relaţia dintre degenerare şi simetrie) care vor fi folosite mai departe în discutarea structurii atomilor şi moleculelor.

Cele trei moduri fundamentale de mişcare: translaţie, vibraţie şi rotaţie joacă un rol important în chimie, întrucât ele sunt moduri în care moleculele pot păstra energie. Moleculele de gaz, de exemplu, suferă mişcare de translaţie, iar energia lor cinetică este o contribuţie la energia internă totală a unei probe. Moleculele pot, de asemenea, păstra energie ca energie cinetică de rotaţie, iar tranziţiile dintre nivelele lor de rotaţie determină spectrele lor de rotaţie. Energia este stocată şi ca vibraţie moleculară, iar tranziţiile dintre nivelele de energie de vibraţie conduc la spectrele de vibraţie.

În acest capitol, se vor prezenta căile prin care conceptele mecanicii cuantice introduse în capitolul 11 pot fi dezvoltate într-o serie de tehnici adecvate pentru tratarea acestor tipuri de mişcare. În capitolele următoare, se

va arăta modul în care aceste calcule pot fi folosite pentru explicarea structurii atomice, moleculare precum şi a spectroscopiei.

Ecuaţia Schrödinger este o ecuaţie diferenţială şi, deci, pentru a-i înţelege conţinutul şi implicaţiile sale, trebuie să ne oprim puţin asupra soluţiilor unor astfel de ecuaţii. Cunoştinţele necesare sunt rezumate în *Anexa* 7. În majoritatea cazurilor, soluţiile vor fi prezentate în diferite aplicaţii; de aceea ele trebuie verificate prin substituirea lor în ecuaţie.

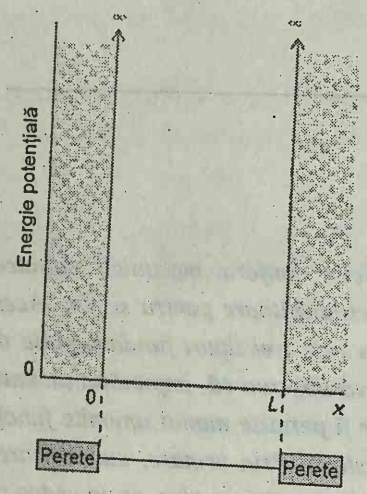


Fig. 12.1. O particulă într-un spaţiu unidimensional cu pereţi impermeabili. Energia sa potenţială este zero între $x = 0$ şi $x = L$ şi creşte brusc la infinit când ea atinge pereţii (reprezentaţi prin zone haşurate).

MIŞCAREA DE TRANSLAŢIE

Descrierea mecanic-cuantică a mişcării libere a fost introdusă în §11.3. S-a arătat că ecuaţia Schrödinger este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{1a}$$

iar soluţiile generale sunt:

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \tag{1b}$$

Aceste funcţii sunt soluţii ale ecuaţiei diferenţiale (1a), ceea ce se poate verifica prin înlocuirea lor în partea stângă a ecuaţiei şi arătând că rezultatul este egal cu $E\psi$. În acest caz, toate valorile lui k şi, prin urmare, toate valorile energiei E sunt permise. Rezultă că energia de translaţie a unei particule libere nu este cuantificată.

S-a arătat în §11.5 că o funcţie de undă de forma e^{ikx} descrie o particulă cu impulsul $p=k\hbar$, ce se deplasează spre x pozitiv (spre dreapta) şi că o funcţie de undă de forma e^{-ikx} descrie o particulă cu acelaşi impuls, dar deplasându-se spre x negativ (spre stânga). În fiecare stare, $\psi^*\psi$ este independent de x, ceea ce implică faptul că poziţia particulei este total imprevizibilă. Această concluzie este în acord cu principiul de incertitudine, întrucât, dacă impulsul este precis determinat, poziţia particulei nu poate fi specificată.

12.1. Particula în groapa de potenţial

În acest paragraf, vom considera **problema unei particule în groapa de potenţial**, în care o particulă de masă m este închisă între doi pereţi infiniţi, cu $x = 0$ şi $x = L$. Într-o astfel de cutie pătrată cu pereţi infiniţi, energia potenţială a particulei este zero în interior, dar creşte brusc la infinit la pereţi (Fig. 12.1). Această energie este o idealizare a energiei potenţiale a unei molecule de gaz, care se deplasează liber într-o incintă unidimensională. Mai departe, se va generaliza calculul la o particulă aflată într-o incintă tridimensională.

Ecuaţia Schrödinger

Ecuaţia Schrödinger pentru spaţiul dintre pereţi (unde $V = 0$) este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{2a}$$

Ecuaţia este similară cu aceea pentru o particulă liberă, deci va avea aceleaşi soluţii generale ca cele date în ecuaţia 1b.

Este preferabil[1] să le scriem astfel:

$$\psi = C\sin kx + D\cos kx \quad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \tag{2b}$$

Pentru o particulă liberă, toate soluţiile sunt permise. Dar prezenţa pereţilor restrânge soluţiile permise la funcţiile de undă cu lungimi de undă coerente.

Cu alte cuvinte, funcţiile de undă permise trebuie să satisfacă **anumite condiţii la limită**, care, în acest caz, corespund la $\psi = 0$ la fiecare perete. Din punct de vedere fizic, este imposibil de a găsi particula cu o energie potenţială infinită, deci funcţia de undă trebuie să fie zero în afara cutiei; deci, continuitatea funcţiei de undă impune ca ea să se anuleze la pereţi.

Soluţiile permise

Se ştie acum că funcţia de undă are forma generală dată de ecuaţia 2b, dar cu restricţia suplimentară că ea trebuie să satisfacă cele două condiţii la limită:

$$\psi = 0 \text{ la } x = 0 \text{ şi } x = L.$$

Considerăm peretele de la $x = 0$. Conform ecuaţiei 2b, $\psi(0) = 0$ (întrucât $\sin 0 = 0$ şi $\cos 0 = 1$). Dar condiţia la limită este că $\psi(0) = 0$, ceea ce impune $D = 0$. Rezultă că funcţia de undă trebuie să fie de forma:

$$\psi = C \sin kx$$

Amplitudinea la celălalt perete (la $x = L$) este:

$$\psi = C \sin kL$$

care de asemenea trebuie să fie zero. Luând $C = 0$, s-ar obţine $\psi = 0$ pentru fiecare x, ceea ce ar contrazice interpretarea lui Born (particula trebuie să fie undeva). Prin urmare, kL trebuie astfel ales ca $\sin kL = 0$, care este satisfăcută dacă:

$$kL = n\pi \qquad n = 1,2, \ldots$$

($n = 0$ este exclus, întrucât implică $k = 0$ şi $\psi = 0$ peste tot, ceea ce nu este permis, iar valorile negative ale lui n schimbă doar semnul lui $\sin kL$). Întrucât k şi E sunt legate doar prin ecuaţia 2b, rezultă că energia particulei este limitată la valorile:

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \quad n = 1,2,\ldots \tag{3}$$

Se observă că energia particulei este cuantificată, iar cuantificarea provine din condiţiile la limită pe care ψ trebuie să le satisfacă pentru a fi o funcţie de undă permisă. Aceasta este o concluzie generală: *necesitatea satisfacerii condiţiilor la limită impune că numai anumite funcţii de undă sunt permise şi, deci, restrânge observabilele la valori discrete.* Până acum,

[1] Se foloseşte $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$ şi $e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$, şi se reţin factorii numerici din coeficienţii C şi D.

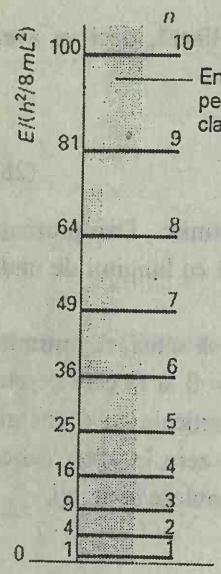


Fig. 12.2. Nivelele de energie permise pentru o particulă în groapa de potenţial. Se observă că nivelele de energie cresc cu n^2, iar distanţa dintre ele creşte odată cu creşterea numărului cuantic.

numai energia a fost cuantificată; se va vedea curând că şi alte observabile fizice pot fi cuantificate.

Normarea

Înainte de a discuta soluţia mai în detaliu, vom completa deducerea funcţiilor de undă (care sunt reale) prin găsirea constantei de normare (notată aici cu C). Pentru aceasta, să căutăm valoarea lui C care asigură ca integrala lui ψ^2 să fie egală cu 1 pentru orice x:

$$C^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx = C^2\times\frac{L}{2}=1,\ \text{deci}\ C=\left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \tag{4}$$

Prin urmare, soluţia completă a problemei este:

$$\text{Energii: } E_n=\frac{n^2h^2}{8mL^2} \tag{5a}$$

$$\text{Funcţii de undă: } \psi_n=\left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\ \text{pentru } 0\le x\le L \tag{5b}$$

cu $n = 1,2,\ldots$.

Energiile şi funcţiile de undă sunt marcate cu numărul cuantic n, ca indice inferior. Un număr cuantic este un întreg (în unele cazuri, semiîntreg) care desemnează starea sistemului. Pentru o particulă într-o groapă de potenţial, există un număr infinit de soluţii permise, iar numărul cuantic n specifică una dintre ele (Fig. 12.2).

Un număr cuantic joacă rolul unei etichete şi se foloseşte pentru calcularea energiei corespunzătoare acelei stări (cu ecuaţia 5a), ca şi pentru scrierea explicită a funcţiei de undă (folosind ecuaţia 5b).

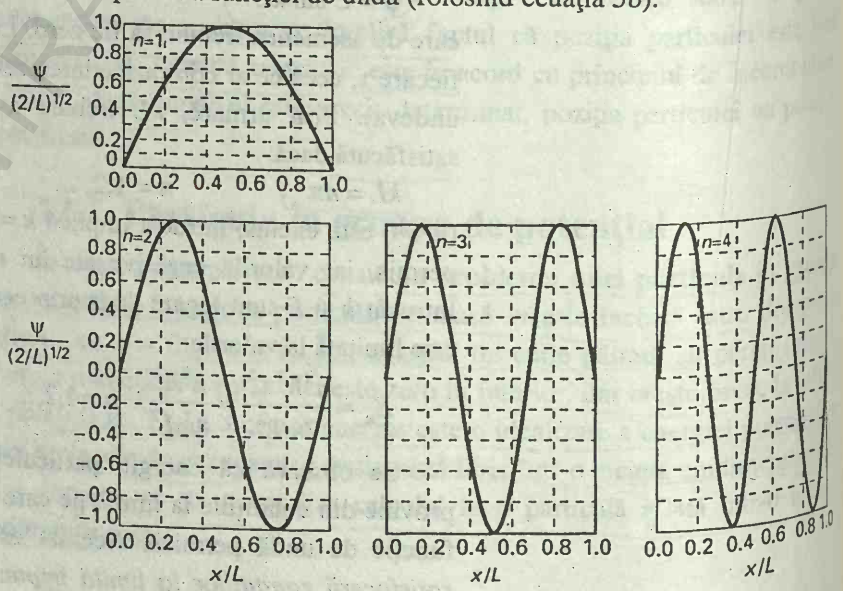


Fig.12.3. Primele patru funcţii normate ale unei particule în groapa de potenţial. Fiecare funcţie de undă este o undă staţionară şi, succesiv, funcţiile prezintă câte o semiundă în plus şi, respectiv, o lungime de undă mai scurtă.

Proprietăţile soluţiilor

Fig. 12.3 arată forma unor funcţii de undă ale unor particule în groapa de potenţial. Cu ajutorul acestor diagrame se vede uşor originea cuantificării:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fiecare funcţie de undă este o undă staţionară şi, pentru a încăpea în cavitate, funcţiile succesive trebuie să posede o semilungime de undă în plus. Scurtarea lungimii de undă, astfel ca mai multe lungimi de undă să încapă în cutie, conduce la o curbură medie mai accentuată a funcţiei de undă şi, prin urmare, la o creştere a energiei cinetice a particulei pe care o descrie.

Exemplul 12.1. *Deducerea energiilor particulei într-o groapă de potenţial*

Să se deducă din relaţia de Broglie nivelele de energie ale unei particule aflate într-o groapă de potenţial.

Metoda. Din figura 12.3, se observă că funcţiile de undă succesive posedă câte o semi-lungime de undă în plus. Prin urmare, trebuie găsită mai întâi o expresie pentru lungimile de undă permise. Pentru convertirea acelor lungimi de undă permise în energii, se foloseşte relaţia de Broglie, care exprimă lungimea de undă prin impuls. Se foloseşte apoi expresia pentru energia cinetică dată de impuls, pentru a găsi energiile permise.

Rezolvare. Lungimile de undă permise satisfac condiţiile:

$$L = n \times \frac{1}{2}\lambda \qquad n = 1,2,...$$

şi, deci:

$$\lambda = \frac{2L}{n}, \qquad \text{cu } n = 1,2,...$$

Conform relaţiei lui de Broglie, aceste lungimi de undă corespund impulsurilor:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$$

Particula are energie cinetică numai în interiorul cutiei (unde $V = 0$), astfel încât energiile permise sunt:

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2h^2}{8mL^2},$$

cum deja s-a mai obţinut anterior.

Exerciţiul E 12.1. Care este valoarea medie a impulsului unei particule într-o cutie, cu numărul cuantic n? $[\langle p \rangle = 0]$

Impulsul unei particule într-o groapă de potenţial nu este bine definit, întrucât funcţia de undă sin kx este o undă staţionară şi nu o funcţie proprie operatorului impulsului (§11.6). Cu toate acestea, fiecare funcţie de undă este o suprapunere a funcţiilor proprii ale impulsului:

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{1}{2i}(e^{ikx} - e^{-ikx}), \text{ cu } k = \frac{n\pi}{L} \qquad (6)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultă că măsurarea impulsului va da valoarea $k\hbar$ pentru jumătate din măsurători ale impulsului şi $-k\hbar$ pentru cealaltă jumătate. Această detectare a direcţiilor opuse de mişcare cu egală probabilitate este versiunea mecanic cuantică a descrierii clasice, conform căreia particula într-o cutie trece de la un perete la altul şi, în orice perioadă dată, se deplasează în jumătate de timp spre stânga şi în jumătate de timp spre dreapta.

Deoarece n nu poate fi zero, energia minimă pe care o poate poseda particula nu este zero (cum ar fi permis în mecanica clasică), ci:

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \tag{7}$$

Această energie minimă, intrinsecă, se numeşte *energie de zero*. Originea fizică a energiei de zero poate fi explicată pe două căi. Mai întâi, principiul de incertitudine impune ca o particulă să posede energie cinetică dacă este închisă într-o regiune finită: poziţia particulei nu este complet nedefinită şi deci, impulsul său nu poate fi exact zero. Deci, ea are o energie cinetică diferită de zero. Invers, dacă funcţia de undă este zero la pereţi, dar netedă, continuă şi nenulă în rest, ea trebuie să fie curbă, iar curbura într-o funcţie de undă implică posesia energiei cinetice.

Diferenţa dintre nivelele de energie adiacente este:

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL} = (2n+1)\frac{h^2}{8mL^2} \tag{8}$$

Diferenţa scade cu creşterea lungimii incintei şi este extrem de redusă când incinta are dimensiuni macroscopice. Separarea dintre nivelele adiacente devine zero când pereţii sunt îndepărtaţi la infinit. Atomii şi moleculele ce se mişcă liber în vase de dimensiunea celor din laborator pot fi, deci, trataţi ca şi cum energia lor de translaţie nu ar fi cuantificată. Energia de translaţie a particulelor cu adevărat libere nu este cuantificată.

Exemplul 12.2. *Folosirea soluţiilor ecuaţiei particulei în groapa de potenţial (1)*

Un electron se află într-o moleculă cu lungimea de 1,0 nm (de circa 5 atomi). Care este (a) energia sa minimă şi (b) energia minimă de excitare din această stare?

Metoda. Energia minimă este energia de zero a unei particule de masă m_e, adică energia stării cu $n = 1$. Energia de excitare minimă este diferenţa de energie între stările cu $n = 1$ şi $n = 2$.

Rezolvare. Pentru o incintă de lungime l = 1,0 nm, $h^2/8\ m_e L^2 = 6{,}02\times10^{-20}$ J. Prin urmare, $E_1 = 6{,}0\times10^{-20}$ J (corespunzând la 0,37 eV). Energia de excitare minimă este:

$$E_2 - E_1 = \frac{4h^2}{8m_e L^2} - \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{3h^2}{8m_e L^2} = 1{,}8\times10^{-19}\ \text{J}$$

care corespunde la 1,1 eV.

Comentariu. Diferenţele între nivelele de energie tipice din molecule sunt de ordinul câtorva electronvolţi. Electronul într-o cutie este un model simplificat pentru structura

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

moleculară; el poate fi folosit pentru estimarea valorilor brute ale energiilor tranziţiilor şi, deci, pentru prevederea culorii moleculelor de indicatori şi coloranţi.

Exerciţiul E 12.2. Să se evalueze o energie de excitare nucleară tipică pentru calcularea primei energii de excitare a unui proton închis într-o regiune aproximativ egală cu diametrul unui nucleu (10^{-14} m). [6 MeV]

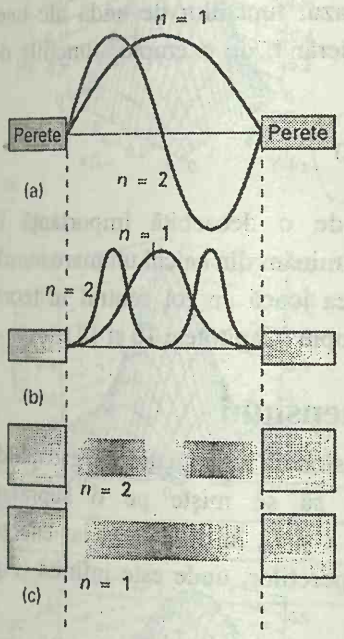


Fig 12.4. (a) Primele două funcţii de undă (b) distribuţia de probabilitate corespunzătoare şi (c) reprezentarea distribuţiei de probabilitate redate prin zone întunecate şi haşurate.

Densitatea de probabilitate a unei particule într-o groapă de potenţial este:

$$\psi^2 = \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad (9)$$

şi variază cu poziţia din interiorul cutiei. Când n este mic, neuniformitatea este pronunţată (Fig. 12.4), dar ψ^2 devine mai uniform când n creşte. Distribuţia la numere cuantice mari reflectă următorul rezultat clasic: o particulă ce se deplasează între pereţi petrece, în medie, acelaşi timp în toate poziţiile. Faptul că rezultatul cuantic coincide cu previziunea clasică la numere cuantice mari este o ilustrare a **principiului corespondenţei**, care stabileşte că mecanica clasică se deduce din mecanica cuantică dacă se ating numere cuantice mari.

Exemplul 12.3. *Folosirea soluţiilor ecuaţiei particulei în groapa de potenţial (2)*

Care este probabilitatea P de localizare a electronului între $x = 0$ şi $x = 0{,}2$ nm în starea sa de energie minimă în cutia descrisă în exemplul 12.2.?

Metoda. Valoarea lui $\psi^2 dx$ este probabilitatea de a găsi particula într-o regiune mică, dx, situată la distanţa x; prin urmare, probabilitatea totală de a găsi electronul în regiunea specificată este integrala din $\psi^2 dx$ pe acest domeniu. Funcţia de undă a electronului este dată de ecuaţia 5b, cu $n = 1$.

Rezolvare. Probabilitatea de a găsi particula într-o regiune cuprinsă între $x = 0$ şi $x = l$ este:

$$P = \frac{2}{L}\int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx = \frac{l}{L} - \frac{1}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi l}{L}\right)$$

Punem apoi $n = 1$ şi $l = 0{,}2$ nm, care conduc la $P = 0{,}05$, adică o şansă de 1 din 20 de a găsi electronul în acea regiune. Când n devine infinit, termenul al doilea nu mai aduce nici o contribuţie la P şi se obţine rezultatul clasic, $P = l/L$.

Exerciţiul E12.3. Pentru protonul din exerciţiul E12.2, să se calculeze probabi-litatea ca starea fundamentală să se găsească între $x = 0{,}25\ L$ şi $x = 0{,}75\ L$.

[0,82]

Se mai poate evidenţia încă o proprietate a funcţiilor de undă. Două funcţii de undă sunt **ortogonale** dacă integrala din produsul lor se anulează. În particular, funcţiile ψ_n şi $\psi_{n'}$ sunt ortogonale dacă:

$$\int \psi_n^* \psi_{n'} d\tau = 0 \qquad (10)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

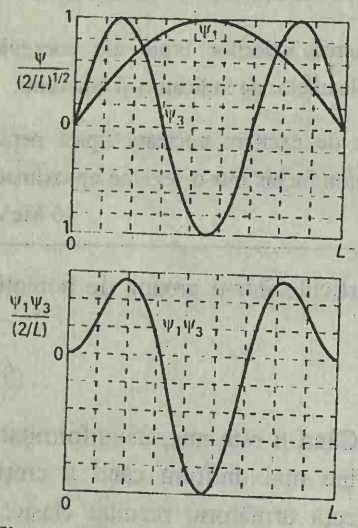


Fig. 12.5. Două funcţii de undă sunt ortogonale, dacă integrala din produsul lor este zero. Aici, calculul integralei este ilustrat grafic pentru două funcţii de undă ale unei particule într-o groapă pătrată. Integrala este egală cu aria totală de sub graficul produsului şi este zero.

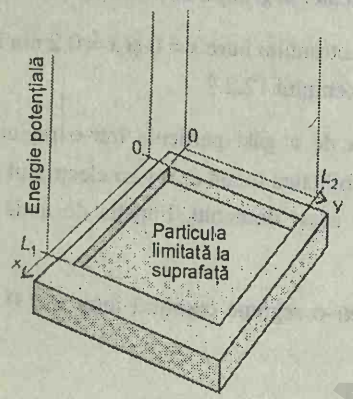


Fig. 12.6. O cutie pătrată bidimensională. Particula este limitată la un plan, mărginit de pereţi impenetrabili. Îndată ce particula atinge pereţii, energia potenţială creşte la infinit.

unde integrala este pe tot spaţiul. O caracteristică generală a mecanicii cuantice este ca funcţiile de undă care corespund la diferite energii să fie ortogonale. Aceasta se poate verifica în cazul funcţiilor de undă ale unei particule într-o groapă de potenţial, considerând, de exemplu, funcţiile de undă cu $n = 1$ şi $n' = 3$ (Fig. 12.5):

$$\int_0^L \psi_1^* \psi_3 dx = \frac{2}{L}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}\right)\sin\left(\frac{3n\pi}{L}\right)dx = 0$$

Proprietatea de ortogonalitate este de o deosebită importanţă în mecanica cuantică, întrucât ne permite să eliminăm din calcul un mare număr de integrale. Mai pragmatic, ortogonalitatea joacă un rol central în teoria legăturii chimice (Capitolul 14) şi spectroscopie (Capitolele 16 şi 17).

12.2. Mişcarea în două dimensiuni

Considerăm acum o versiune bidimensională a particulei în groapa de potenţial. Acum, particula este limitată să se mişte pe o suprafaţă dreptunghiulară, de lungime L_1 în direcţia x şi L_2 în direcţia y, iar energia potenţială este zero peste tot, cu excepţia pereţilor, unde este infinită (Fig. 12.6). Ecuaţia Schrödinger este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right) = E\psi \qquad (11)$$

Funcţia de undă este acum o funcţie atât de x, cât şi de y; ca urmare, derivatele sunt parţiale, iar ecuaţia este un exemplu de ecuaţie cu *derivate parţiale*.

Separarea variabilelor

Unele ecuaţii cu derivate parţiale pot fi simplificate prin metoda **separării variabilelor**, care împarte ecuaţia în două sau mai multe ecuaţii diferenţiale ordinare, câte una pentru fiecare variabilă. Metoda constă, în acest caz, în încercarea de a găsi o soluţie a ecuaţiei 11, scriind funcţia de undă ca un produs de funcţii, una depinzând numai de x, iar cealaltă numai de y:

$$\psi = X(x)\times Y(y)$$

Notaţia $X(x)\times Y(y)$ precizează că cele două funcţii în care s-a factorizat funcţia de undă depind numai de x pentru X şi, respectiv, numai de y pentru Y. Cu această substituţie, se găseşte că ecuaţia Schrödinger se separă în două ecuaţii diferenţiale ordinare, câte una pentru fiecare coordonată:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2x}{dx^2} = E_X X \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2y}{dy^2} = E_Y Y \qquad E = E_X + E_Y$$

Mărimea E_X este asociată cu mişcarea particulei paralel cu axa $-x$ şi, la fel, pentru E_Y şi mişcarea paralel cu axa y.

BCU IAŞI CENTRAL

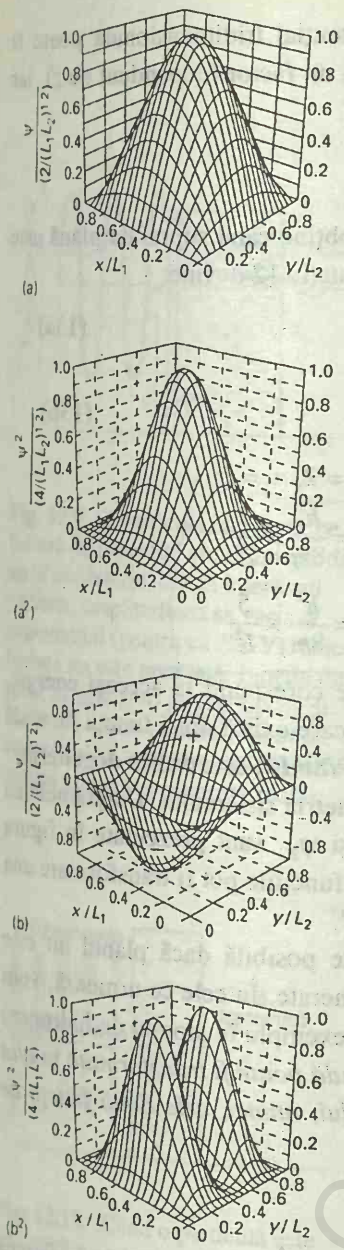


Fig. 12.7. Funcţiile de undă şi densităţile de probabilitate pentru o particulă limitată pe o suprafaţă dreptunghiulară. (a) $n_1 = 1$, $n_2 = 1$, starea de energie minimă şi (a^2) distribuţia de probabilitate corespunzătoare. (b) $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ şi (b^2) distribuţia de probabilitate corespunzătoare. (c) $n_1 = 2$, $n_2 = 2$ şi (c^2) distribuţia de probabilitate corespunzătoare (pe pagina următoare).

JUSTIFICARE

Prima etapă în justificarea separării funcţiei de undă în produsul a două funcţii X şi Y este observaţia că, întrucât X este independent de y şi Y este independent de x, se poate scrie:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = Y\frac{d^2X}{dx^2} \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = X\frac{d^2Y}{dy^2}$$

Atunci, ecuaţia Schrödinger devine:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(Y\frac{d^2X}{dx^2} + X\frac{d^2Y}{dy^2}\right) = EXY$$

Dacă ambele părţi ale ecuaţiei se împart cu XY, ecuaţia obţinută se poate rearanja în:

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

Primul termen din stânga este independent de y, astfel că, dacă se variază y, numai al doilea termen se poate modifica. Dar, suma acestor doi termeni este o constantă dată de partea dreaptă a ecuaţiei; prin urmare, nici cel de-al doilea termen nu se modifică, dacă y variază. Altfel spus, termenul al doilea este o constantă, pe care o putem scrie $-2mE_Y/\hbar^2$. În mod analog, primul termen este o constantă când variază x, şi o putem scrie ca $-2mE_X/\hbar^2$, iar $E = E_X + E_Y$. Prin urmare, se poate scrie:

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} = -\frac{2mE_X}{\hbar^2} \qquad \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dx^2} = -\frac{2mE_X}{\hbar^2}$$

care se rearanjează în cele două ecuaţii diferenţiale ordinare, citate în text.

Fiecare din cele două ecuaţii diferenţiale ordinare este similară cu ecuaţia Schrödinger pentru particula în groapa de potenţial unidimensională; deci, putem adapta rezultatele din ecuaţia 5, fără calcule suplimentare:

$$X_{n_1} = \left(\frac{2}{L_1}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right) \qquad Y_{n_2} = \left(\frac{2}{L_2}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right)$$

Atunci, întrucât $\psi = XY$ şi $E = E_X + E_Y$, se obţine

$$\psi_{n_1,n_2} = \frac{2}{(L_1L_2)^{\frac{1}{2}}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right) \text{ pentru } 0 \le x \le L_1,\ 0 \le y \le L_2 \qquad (12a)$$

$$E_{n_1,n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2}\right)\frac{h^2}{8m} \qquad (12b)$$

cu numerele cuantice luând valorile n_1 = 1,2,... şi n_2 = 1,2,... independent. Unele din aceste funcţii sunt reprezentate în Fig 12.7; ele sunt versiuni bidimensionale ale funcţiilor de undă arătate în Fig. 12.3.

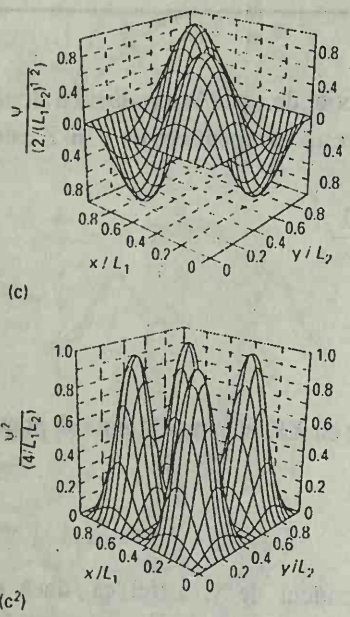


Fig. 12.7. (continuare)

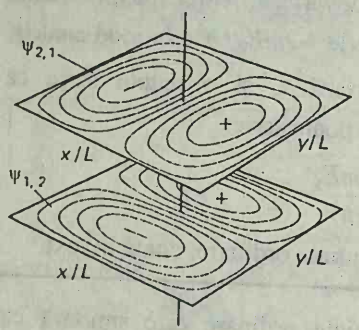


Fig. 12.8. De multe ori, sunt mai uşor de reprezentat funcţiile prin diagramele de contur. Sunt indicate diagramele de contur pentru $\psi_{1,2}$ şi $\psi_{2,1}$ într-o groapă de potenţial pătrată. Se constată că una poate fi trecută în cealaltă printr-o rotire de 90°: observăm că ele sunt legate printr-o "transformare de simetrie". De asemenea, cele două funcţii sunt degenerate (adică au aceeaşi energie).

O particulă situată într-o groapă de potenţial tridimensională poate fi tratată în acelaşi fel. Funcţiile de undă mai au un factor (dependent de z), iar energia mai are un termen suplimentar n_3^2/L_3^2.

Degenerarea

O proprietate interesantă a soluţiilor se obţine când suprafaţa plană este pătrată, deci când $L_1 = L$ şi $L_2 = L$. Atunci, ecuaţia 12 devine:

$$\psi_{n_1,n_2} = \frac{2}{L}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L}\right) \qquad (13a)$$

$$E_{n_1,n_2} = \frac{h^2}{8m}\times\frac{n_1^2+n_2^2}{L^2} \qquad (13b)$$

Considerăm cazurile când $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ şi $n_1 = 2$, $n_2 = 1$:

$$\psi_{1,2} = \frac{2}{L}\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \qquad E_{1,2} = \frac{h^2}{8m}\times\frac{5}{L^2}$$

$$\psi_{2,1} = \frac{2}{L}\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi y}{L}\right) \qquad E_{2,1} = \frac{h^2}{8m}\times\frac{5}{L^2}$$

Se constată că funcţiile de undă diferite corespund la aceeaşi energie, condiţie numită **degenerare**. În acest caz, în care există două funcţii de undă degenerate, spunem că nivelul de energie $5(h^2/8mL^2)$ este **dublu degenerat**.

Existenţa degenerării se corelează cu simetria sistemului. Diagramele cu conturul celor două funcţii degenerate $\psi_{1,2}$ şi $\psi_{2,1}$ sunt prezentate în figura 12.8: întrucât cutia este un pătrat, se vede că funcţiile pot fi transformate una în cealaltă prin simpla rotire a planului cu 90°.

Interconversia la rotirea cu 90° nu este posibilă dacă planul nu este pătrat, iar $\psi_{1,2}$ şi $\psi_{2,1}$ n-ar mai fi atunci degenerate. În cele ce urmează, vom vedea mai multe exemple de degenerare (de exemplu în atomul de hidrogen) (vezi §15.4). În general, *dacă o funcţie de undă poate fi transformată în alta printr-o transformare de simetrie a sistemului, atunci, cele două funcţii de undă ale sistemului sunt degenerate.*

12.3. Efectul tunel

Dacă energia potenţială a unei particule nu creşte la infinit la pereţii incintei, iar $E < V$, funcţia de undă nu scade brusc la zero. Dacă pereţii sunt subţiri (adică energia potenţială scade din nou la zero după o distanţă finită), atunci scăderea exponenţială a funcţiei de undă se opreşte şi începe să oscileze din nou, ca funcţiile din interiorul cutiei (Fig. 12.9). Deci, particula s-ar putea afla în afara incintei, chiar dacă ea are, conform mecanicii clasice, energie insuficientă ca să scape. O astfel de scurgere prin zone interzise clasic se numeşte **efectul tunel**.

Se poate folosi ecuaţia Schrödinger pentru a calcula posibilitatea de străpungere a unei particule de masă m, incidentă pe partea stângă a barierei. În interiorul unei bariere de înălţime constantă (o regiune unde $V > 0$ şi

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

constant), ecuaţia Schrödinger pentru o particulă liberă să se deplaseze într-o dimensiune este:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V-E)\psi \qquad (14a)$$

Presupunem că energia potenţială este atât de mare, încât V este mai mare decât E şi, deci, V - E este pozitiv. Soluţiile generale ale acestei ecuaţii sunt:

$$\psi = Ae^{\kappa r} + Be^{-\kappa r} \qquad \kappa = \left(\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (14b)$$

cum se poate uşor verifica prin derivarea de două ori a lui ψ în raport cu x. Trăsătura importantă de notat este că, acum, cele două exponenţiale sunt funcţii *reale* (diferite de funcţiile oscilatorii complexe din interiorul cutiei). Pe muchia îndepărtată a barierei, unde $V = 0$, funcţia de undă devine din nou oscilatorie.

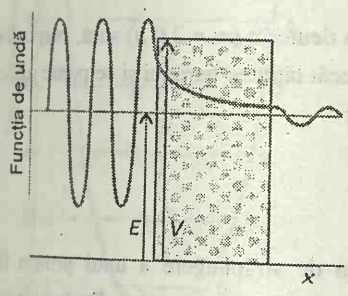


Fig. 12.9. O particulă incidentă pe o barieră de potenţial are o funcţie de undă oscilatorie, dar în interiorul barierei, amplitudinea sa variază exponenţial (pentru că $E < V$). Dacă bariera nu este prea lată, funcţia de undă nu este zero pe faţa opusă şi oscilează acolo, ceea ce înseamnă că particula a străpuns bariera (este arătată numai componenta reală).

Funcţia de undă totală pentru o particulă incidentă din partea stângă constă dintr-o undă incidentă, o undă reflectată de barieră, care-şi schimbă exponenţial amplitudinea în interiorul barierei şi o undă oscilatorie, ce reprezintă propagarea particulei spre dreapta, după ce a reuşit să treacă prin barieră (Fig. 12.10). Probabilitatea P ca particula să străpungă bariera de lungime L, poate fi găsită din amplitudinea undei din dreapta barierei, iar rezultatul este că:

$$P = 16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{\frac{-2L}{D}}, \quad \text{unde } \varepsilon = \frac{E}{V}, \quad D = \frac{\hbar}{\{2m(V-E)\}^{\frac{1}{2}}} \qquad (14c)$$

Acest rezultat este valabil pentru bariere înalte (cu $L >> D$). Probabilitatea scade exponenţial cu grosimea barierei şi cu $m^{1/2}$. Rezultă că particulele cu masa mică sunt mai apte de a străpunge bariera decât cele grele (Fig. 12.11). Străpungerea este mult mai importantă pentru electroni decât pentru protoni; pentru particulele mai grele este şi mai puţin importantă. O serie de efecte în chimie (de exemplu dependenţa unor viteze de reacţie de natura izotopilor) depind de capacitatea protonului de a penetra mai uşor decât deuteriul. Echilibrul foarte rapid al reacţiilor cu transfer de protoni (care s-a discutat la capitolul 9) este tot o manifestare a capacităţii protonilor de a străpunge barierele şi a transferului rapid de la un acid la o bază.

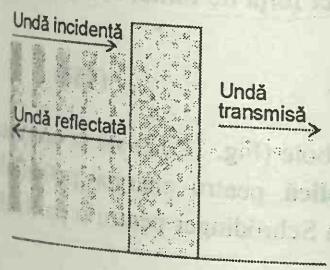


Fig. 12.10. Când o particulă este incidentă pe o barieră dinspre stânga, funcţiile de undă constau dintr-o undă reprezentând impulsul spre dreapta, o componentă variabilă, dar nu oscilantă, în interiorul barierei şi o undă (slabă), reprezentând mişcarea spre dreapta dincolo de barieră.

Exemplul 12.4. *Evaluarea probabilităţii de străpungere*

Să se evalueze probabilitatea relativă a unui proton şi a unui deuteriu de a traversa aceeaşi barieră, cu înălţimea de 1,0 eV şi lungimea de 100 pm, când energia lor este de 0,9 eV.

Metoda. Se va calcula mai întâi D, pentru a stabili dacă este satisfăcută condiţia $L >> D$ pentru valabilitatea ecuaţiei 14c. Apoi, se calculează raportul valorilor lui P pentru cele două particule.

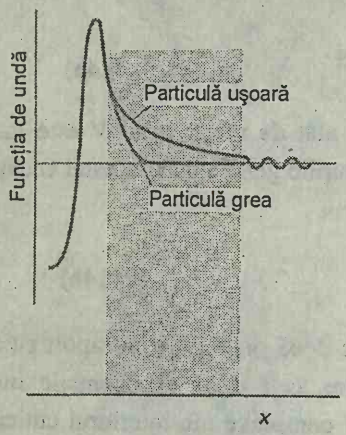


Fig. 12.11. Funcţia de undă a unei particule grele scade mai rapid în interiorul barierei decât aceea a unei particule uşoare. În consecinţă, o particulă uşoară are o probabilitate mai mare de a străpunge bariera.

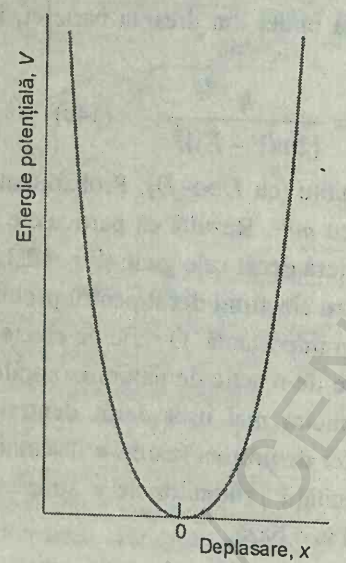


Fig. 12.12. Energia potenţială parabolică $V = \frac{1}{2}kx^2$ a unui oscilator armonic, unde x este deplasarea faţă de poziţia de echilibru. Deschiderea curbei depinde de constanta de forţă, k.

Rezolvare. Valoarea D pentru o particulă de masă m este:

$$D = \frac{1{,}055\times10^{-34}\ \text{Js}}{\{2\times(m/u)\times(1{,}673\times10^{-27}\ \text{kg})\times(1{,}602\times10^{-20}\ \text{J})\}^{1/2}} = \frac{14{,}4\ \text{pm}}{(m/u)^{1/2}}$$

Valorile lui D pentru un proton ($m = 1{,}0\ u$) şi un deuteriu ($m = 2{,}0\ u$) sunt, respectiv, de 14 pm şi 10 pm, deci ambele sunt mai mici decât lăţimea barierei şi se poate aplica ecuaţia 14c. Raportul probabilităţilor este atunci:

$$\frac{P_H}{P_D} = e^{-2L\left(\frac{1}{D_H}-\frac{1}{D_D}\right)} = e^{-200\left(\frac{1}{14}-\frac{1}{10}\right)} = 3{,}0\times10^{2}$$

Comentariu. Rezultatul arată că probabilitatea de străpungere a unui proton (în sistemul specificat) este mult mai mare decât aceea a deuteriului. Probabilitatea pentru un proton este de 9×10^{-7}.

Exerciţiul E 12.4. Să se calculeze probabilităţile relative de străpungere când bariera este dublă în lungime, celelalte condiţii fiind identice. [9×10^{4}]

MIŞCAREA DE VIBRAŢIE

O particulă efectuează o **mişcare armonică** dacă este supusă unei forţe elastice proporţională cu deplasarea sa:

$$F = -kx \tag{15a}$$

unde k este constanta de forţă. Întrucât forţa este legată de enegia potenţială prin relaţia $F = -\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$ (vezi *Anexa 5*), atunci forţa de forma ecuaţiei (15a) corespunde la o energie potenţială:

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \tag{15b}$$

Această expresie, care este ecuaţia unei parabole (Fig. 12.12) stă la originea termenului de **energie potenţială parabolică** pentru energia potenţială caracteristică unui oscilator armonic. Ecuaţia Schrödinger pentru o particulă este, deci:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \tag{16}$$

12.4. Nivele de energie

Rezolvarea ecuaţiei 16 este prezentată în *Anexa 8*. Rezultatul cel mai important este că nivelele de energie permise ale unui oscilator armonic sunt:

$$E_\upsilon = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \text{ cu } \upsilon = 0,1,2,\ldots \text{ şi } \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \tag{17}$$

Rezultă că separarea între nivelele adiacente este:

$$E_{\upsilon+1} - E_\upsilon = \hbar\omega$$

care este aceeaşi pentru orice υ. Prin urmare, nivelele de energie formează o scară uniformă la intervale $\hbar\omega$ (Fig. 12.13).

Diferenţa de energie $\hbar\omega$ este neglijabilă pentru corpurile macroscopice, dar are o mare importanţă pentru corpuri de dimensiuni atomice. De

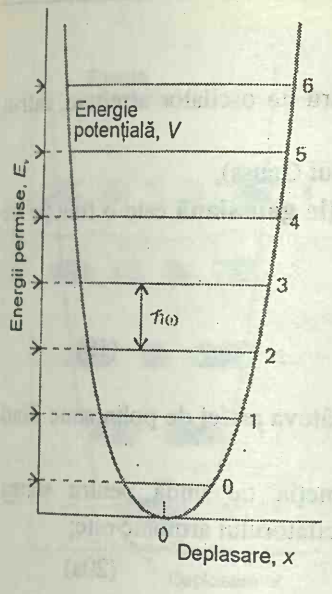


Fig. 12.13. Nivelele de energie ale unui oscilator armonic sunt echidistante. Chiar în starea sa cea mai joasă, un oscilator posedă o energie mai mare de zero.

exemplu, constanta de forță a unei legături chimice tipice este de circa 500 N/m și, întrucât masa unui proton este de circa $1{,}7\times10^{-27}$ kg, frecvența este $\omega \approx 5\times10^{14}\ s^{-1}$ și separarea nivelelor adiacente $\hbar\omega \approx 6\times10^{-20}$ J (circa 0,4 eV). Această diferență de energie corespunde la 30 kJ/mol, care este semnificativă din punct de vedere chimic.

Excitarea unui oscilator armonic de la un nivel la nivelul superior imediat următor necesită o energie de 6×10^{-20} J (0,4 eV) și, deci, dacă este produsă de un foton, necesită o radiație cu frecvența:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{6\times10^{-20}\,\mathrm{J}}{6{,}626\times10^{-34}\,\mathrm{Js}} \approx 9\times10^{13}\,\mathrm{Hz}$$

și, prin urmare, lungimea de undă este:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{9\times10^{13}\,\mathrm{s^{-1}}}{2{,}998\times10^{8}\,\mathrm{ms^{-1}}} \approx 3\,\mu\mathrm{m}$$

Rezultă că tranzițiile dintre nivelele de energie de vibrație ale moleculelor necesită radiație în infraroșu, așa cum se va arăta în capitolul 16.

Întrucât valoarea permisă minimă a lui υ este 0, un oscilator are ca energie de zero:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \qquad (18)$$

Pentru oscilatorul molecular tipic specificat mai sus, energia de zero este de circa 3×10^{-20} J, care corespunde la 0,2 eV sau 15 kJ/mol. Semnificația matematică pentru energia de zero este că υ nu poate lua valori negative, pentru că, dacă ar face-o, funcția nu ar respecta caracteristicile impuse unei funcții de undă. Sensul fizic este similar cu cel pentru particula în groapa pătrată de potențial: particula este constrânsă, poziția sa nu este complet imprecisă, iar impulsul său și, deci, energia sa cinetică nu pot fi exact zero. Putem descrie această stare a energiei de zero ca o stare în care particula fluctuează necontenit în jurul poziției sale de echilibru.

12.5. Funcțiile de undă

Pentru început, este util să se identifice similitudinile dintre oscilatorul armonic și particula în groapa de potențial, pentru că atunci s-ar putea anticipa forma funcțiilor de undă ale oscilatorului fără calcule detaliate. Ca și pentru particula în groapa de potențial, o particulă care suferă o mișcare armonică este trapată într-o cutie simetrică, în care energia potențială crește la valori mari (și, în ultimă instanță, la infinit) pentru deplasări suficient de mari (comparați Fig. 12.1 cu Fig 12.12). Există, totuși, două deosebiri importante. Prima este că funcția de undă se apropie mai lent de zero la deplasări mari, întrucât energia potențială crește spre infinit proporțional cu x^2 și nu brusc. A doua, așa cum energia cinetică a particulei prezintă o dependență mai complicată de deplasare (ținând seama de variația energiei potențiale) și curbura funcției de undă are o dependență mai complexă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

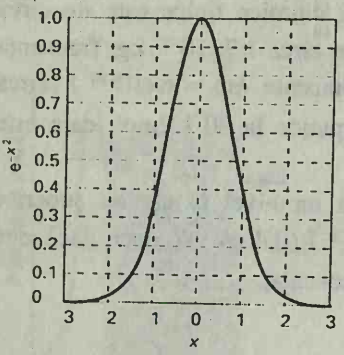


Fig. 12.14. Graficul funcţiei gaussiene, $y = e^{-x^2}$.

Tabel 12.1. Polinoamele Hermite $H_\upsilon(y)$

υ	H_υ
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^3 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Polinoamele Hermite (care merg până la υ infinit) satisfac ecuaţia:

$$H''_\upsilon - 2yH'_\upsilon + 2\upsilon H_\upsilon = 0$$

iar relaţia de recurenţă este:

$$H_{\upsilon+1} = 2yH_\upsilon - 2\upsilon H_{\upsilon-1}$$

O integrală importantă este:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_{\upsilon'} H_\upsilon e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0, & \text{dacă } \upsilon' \neq \upsilon \\ \sqrt{\pi}\, 2^\upsilon \upsilon!, & \text{dacă } \upsilon' = \upsilon \end{cases}$$

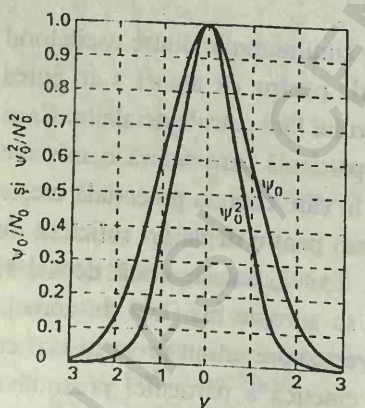


Fig. 12.15. Funcţia de undă normată şi distribuţia de probabilitate pentru starea de energie minimă a unui oscilator armonic.

Forma funcţiilor de undă

Conform *Anexei* 8, funcţia de undă pentru un oscilator armonic, într-o stare cu numărul cuantic υ, are forma:

$\psi_\upsilon = N \times$(polinom în x)$\times$(funcţia clopot a lui Gauss),

unde N este o constantă de normare. O **funcţie gaussiană** este o funcţie de forma e^{-x^2} (Fig. 12.14).

Forma precisă a funcţiilor de undă este:

$$\psi_\upsilon = N_\upsilon H_\upsilon e^{-\frac{y^2}{2}}, \text{ unde } y = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4} \times x \qquad (19)$$

Factorul H_υ este un **polinom Hermite**, câteva astfel de polinoame fiind trecute în tabelul 12.1.

De exemplu, pentru că $H_0 = 1$, funcţia de undă pentru starea fundamentală (starea de energie minimă) a oscilatorului armonic este:

$$\psi_0 = N_0 e^{-y^2/2} \qquad (20a)$$

Rezultă că densitatea de probabilitate este funcţia clopot a lui Gauss:

$$\psi_0^2 = N_0^2 e^{-y^2} \qquad (20b)$$

Funcţia de undă şi distribuţia de probabilitate sunt ilustrate în Fig. 12.15. Ambele curbe au valorile lor cele mai mari la deplasarea zero (la $x = 0$, care corespunde la $y = 0$), şi la fel este şi descrierea clasică a mişcării punctului de zero, ca provenind din fluctuaţia particulei în jurul poziţiei sale de echilibru (Fig. 12.16). Funcţia de undă pentru prima stare excitată a oscilatorului, starea cu $\upsilon = 1$, s-a obţinut notând că $H_1 = 2y$ (se observă că unele polinoame Hermite sunt funcţii foarte simple!):

$$\psi_1 = N_1 \times 2y e^{-y^2/2}$$

Această funcţie este zero la deplasarea zero, iar densitatea de probabilitate are câte un maxim de fiecare parte a poziţiei de zero (Fig. 12.17).

Formele câtorva funcţii de undă sunt arătate în Fig. 12.18; zonele umbrite din Fig. 12.16, care reprezintă densitatea de probabilitate, au la bază pătratele acestor funcţii. La numere cuantice mari, funcţiile de undă ale oscilatorului armonic au amplitudinile lor cele mai mari în apropierea punctelor de întoarcere din mişcarea clasică (unde $V = E$ şi, deci, energia cinetică este zero). Se constată că proprietăţile clasice se obţin la limita de corespondenţă cu numere cuantice mari, pentru că o particulă clasică este mai probabil să se găsească la punctele de întoarcere (unde se mişcă cel mai lent) şi este cel mai puţin probabil să fie găsită la poziţia de zero (unde ea se deplasează cu viteza maximă).

Exemplul 12.5. *Normarea unei funcţii de undă a oscilatorului armonic*

Să se calculeze constanta de normare pentru funcţiile de undă ale oscilatorului armonic. Integralele necesare se dau în tabelul 12.1.

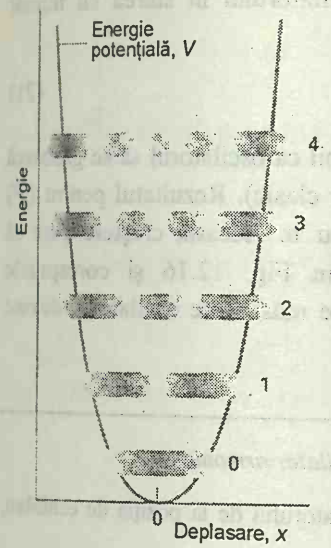


Fig. 12.16. Distribuţia de probabilitate pentru primele cinci stări ale unui oscilator armonic, reprezentate prin densitatea umbrelor. Se observă că regiunile cu cea mai mare probabilitate (regiunile umbrite cel mai dens) se deplasează spre punctele de întoarcere din mecanica clasică pe măsură ce υ creşte.

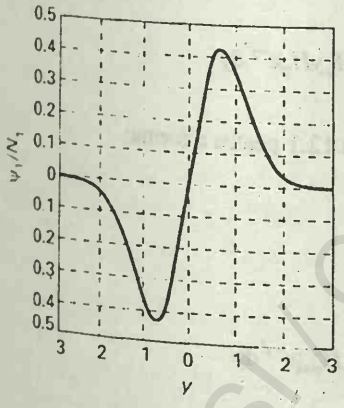


Fig. 12.17. Funcţia de undă normată pentru prima stare excitată a unui oscilator armonic. Distribuţia de probabilitate este pătratul acestei funcţii. Se observă că funcţia de undă este ortogonală cu funcţia de undă pentru $\upsilon = 0$ (Fig. 12.5).

Metoda. Normarea se efectuează întotdeauna prin evaluarea integralei $|\psi|^2$ pe tot spaţiul şi apoi găsirea factorului de normare din:

$$N = \sqrt{\frac{1}{\int \psi^* \psi d\tau}}$$

Funcţia de undă normată se egalează apoi cu $N\psi$. În această problemă unidimensională, elementul de volum este dx şi integrarea este de la $-\infty$ la $+\infty$. Funcţiile de undă sunt exprimate prin variabila adimensională $y = x/\alpha$, cu:

$$\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{\frac{1}{4}}$$

astfel că începem cu exprimarea integralei prin y, folosind $dx = \alpha\, dy$.

Rezolvare. Funcţia de undă normată este:

$$\psi_\upsilon = H_\upsilon e^{-y^2/2}$$

Rezultă din integralele date în tabelul 12.1 că:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\upsilon^* \psi_\upsilon dx = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\upsilon^* \psi_\upsilon dy = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} H_\upsilon^2 e^{-y^2} dy = \alpha \sqrt{\pi}\, 2^\upsilon \upsilon!$$

Prin urmare:

$$N = \frac{1}{\sqrt{\alpha \sqrt{\pi}\, 2^\upsilon \upsilon!}}$$

şi este diferit pentru fiecare valoare a lui υ.

Comentariu. Polinoamele Hermite sunt o clasă de funcţii numite *polinoame ortogonale*. Aceste polinoame prezintă o serie de proprietăţi importante care permit calculul relativ uşor a numeroase probleme de mecanică cuantică. (Pentru lucrări referitoare la proprietăţile lor, vezi *Bibliografia suplimentară*).

Exerciţiul E 12.5. Să se confirme prin evaluarea explicită a integralei, că ψ_0 şi ψ_1 sunt ortogonale.

$$\left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0 \psi_1 dx = 0 \right]$$

Proprietăţile oscilatorului

Având funcţiile de undă, se pot calcula proprietăţile oscilatorului armonic. De exemplu, se pot calcula valorile medii ale unei observabile Ω prin evaluarea integralelor de tipul:

$$\langle \Omega \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\upsilon^* \hat{\Omega} \psi_\upsilon dx$$

Prin înlocuirea funcţiilor de undă explicite, se obţin nişte integrale foarte complicate, dar polinoamele Hermite au o serie de proprietăţi simplificatoare. Astfel, se va arăta în exemplul următor, că deplasarea medie

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\langle x\rangle$ şi deplasarea pătratică medie $\langle x^2\rangle$ a oscilatorului în starea cu număr cuantic υ au valorile:

$$\langle x\rangle = 0 \quad \langle x^2\rangle = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \tag{21}$$

Rezultatul pentru $\langle x\rangle$ arată că este probabil ca oscilatorul să se găsească de ambele părţi ale lui $x = 0$ (ca un oscilator clasic). Rezultatul pentru $\langle x^2\rangle$ arată că deplasarea pătratică medie creşte cu υ. Această creştere pare să provină din densităţile de probabilitate din Fig. 12.16 şi corespunde amplitudinii clasice de vibraţie crescătoare pe măsură ce oscilatorul devine mai înalt excitat.

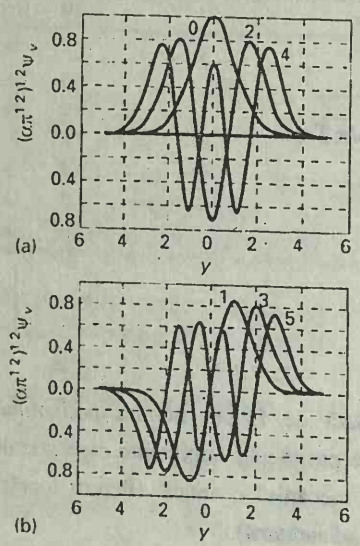


Fig. 12.18. Funcţiile de undă normate pentru stări ale unui oscilator armonic. (a) ψ pentru υ par; (b) ψ pentru υ impar. Toate funcţiile de undă cu υ par sunt simetrice în jurul poziţiei de zero; toate funcţiile de undă cu υ impar sunt antisimetrice şi au un nod la $x = 0$. Numărul de noduri este egal cu valoarea lui υ.

Exemplul 12.6. *Calcularea proprietăţilor unui oscilator armonic*

Să se calculeze deplasarea medie $\langle x\rangle$ a oscilatorului de la poziţia de echilibru, când se află în starea cuantică υ.

Metoda. Pentru calculul valorii medii trebuie folosite funcţii de undă normalizate. Operatorul de poziţie în lungul axei x înseamnă înmulţirea cu valoarea lui x (§11.5). Integrala rezultată poate fi evaluată fie prin verificare (integrantul este produsul unei funcţii impare cu o funcţie pară), sau prin evaluare explicită, folosind formulele din tabelul 12.1 Vom ilustra ultimul procedeu.

Rezolvare. Integrala cerută este:

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\upsilon^* x \psi_\upsilon \, dx = N_\upsilon^2 \int_{-\infty}^{+\infty} (H_\upsilon e^{-y^2/2}) x (H_\upsilon e^{-y^2/2}) dx =$$

$$= \alpha^2 N_\upsilon^2 \int_{-\infty}^{+\infty} (H_\upsilon e^{-y^2/2}) y (H_\upsilon e^{-y^2/2}) dy = \alpha^2 N_\upsilon^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_\upsilon y H_\upsilon e^{-y^2} dy$$

Acum se foloseşte relaţia de recurenţă din tabelul 12.1 pentru a forma:

$$yH_\upsilon = \upsilon H_{\upsilon-1} + \frac{1}{2} H_{\upsilon+1}$$

care transformă integrala în:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_\upsilon y H_\upsilon e^{-y^2} dy = \upsilon \int_{-\infty}^{+\infty} H_\upsilon H_{\upsilon-1} e^{-y^2} dy + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} H_\upsilon H_{\upsilon+1} e^{-y^2} dy$$

Ambele intregrale sunt zero (Tabel 12.1), deci $\langle x\rangle = 0$.

Comentariu. Rezultatul este, de fapt, evident din probabilităţile prezentate în Fig. 12.16: ele sunt toate simetrice faţă de $x = 0$ şi deplasările spre dreapta sunt egal probabile cu deplasările spre stânga. Motivul pentru care calculăm în detaliu, chiar dacă rezultatul este evident, este că acelaşi procedeu este aplicabil şi altor observabile pentru care rezultatul nu mai este evident.

Exerciţiul E12.6. Să se calculeze deplasarea pătratică medie $\langle x^2\rangle$ a particulei faţă de poziţia ei de echilibru. (Se foloseşte de două ori relaţia de recurenţă). [ec. 21]

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Putem acum să calculăm foarte simplu energia potenţială medie a unui oscilator:

$$\langle V\rangle = \left\langle \frac{1}{2}kx^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k\langle x^2\rangle = \frac{1}{2}(\upsilon + \frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2}(\upsilon + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

Întrucât energia totală în starea cu numărul cuantic υ este $(\upsilon + 1/2)\,\hbar\omega$, rezultă că:

$$\langle V\rangle = \frac{1}{2}E_\upsilon \qquad (22a)$$

Energia totală este suma energiei cinetice şi potenţiale; rezultă deci imediat că energia cinetică medie a unui oscilator este:

$$\langle E_k\rangle = \frac{1}{2}E_\upsilon \qquad (22b)$$

Rezultatul că energia cinetică medie este egală cu energia potenţială medie (şi, deci, ambele sunt egale cu jumătate din energia totală) este un caz special al **teoremei virialului**:

Dacă energia potenţială a unei particule are forma $V = ax^b$, atunci energia ei medie potenţială şi cinetică se corelează prin:

$$2\langle E_k\rangle = b\langle V\rangle \qquad (23)$$

Pentru un oscilator armonic, $b = 2$, deci $\langle E_k\rangle = \langle V\rangle$, aşa cum s-a arătat. Teorema virialului permite obţinerea multor rezultate utile şi va mai fi folosită ulterior.

Un oscilator se poate găsi în regiuni interzise clasic, unde energia potenţială este mai mare decât energia totală ($V > E$). De exemplu, din forma funcţiei de undă rezultă (vezi *justificarea* care urmează) că în starea de energie cea mai joasă există circa 8% şanse de a-l găsi alungit peste limita clasică şi 8% şanse de a-l găsi cu o compresie interzisă clasic. Probabilitatea de situare în regiuni interzise clasic scade rapid cu creşterea lui υ, şi se anulează complet când υ tinde la infinit, cum este de aşteptat din principiul corespondenţei. Oscilatorii macroscopici (cum este pendulul) se află în stări cu numere cuantice foarte mari, astfel că probabilitatea ca ei să se găsească într-o regiune interzisă clasic este cu totul neglijabilă. Moleculele , însă, sunt în mod normal în stările lor fundamentale de vibraţie şi pentru ele probabilitatea este foarte importantă.

JUSTIFICARE

Conform mecanicii clasice, punctul de întoarcere x_{tp} al unei particule oscilante are loc când energia sa cinetică este zero, deci când energia sa potenţială $kx^2/2$ este egală cu energia sa totală E. Această egalitate este îndeplinită când:

$$x_{tp}^2 = \frac{2E}{k} \quad \text{sau} \quad x_{tp} = \pm\sqrt{\frac{2E}{k}}$$

Probabilitatea de a găsi oscilatorul alungit peste o deplasare x_{tp} este suma probabilităţilor $\psi^2 dx$ de a-l găsi în oricare din intervalele dx situate între x_{tp} şi infinit:

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$$P = \int_{x_{tp}}^{\infty} \psi^2 dx$$

Variabila de integrare este mai bine exprimată prin $x = \alpha y$ şi atunci punctul de întoarcere se află la:

$$y_{tp} = x_{tp}/\alpha = (2\upsilon + 1)^{\frac{1}{2}}$$

Pentru starea de energie minimă ($\upsilon = 0$), $y_{tp} = 1$ şi probabilitatea este:

$$P = \int_{x_{tp}}^{\infty} \psi_0^2 dx = \alpha N_0^2 \int_1^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_1^{\infty} e^{-y^2} dy$$

Integrala este un caz special al **funcţiei erorilor**, erf z, care se defineşte astfel:

$$\text{erf}\, z = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-y^2} dy$$

Valorile acestei funcţii sunt tabelate (întocmai ca funcţiile sinus şi cosinus) şi în tabelul 12.2 sunt selectate câteva din acestea.

Tabel 12.2. Funcţia erorilor

z	erf z
0	0
0,01	0,0113
0,05	0,0564
0,10	0,1125
0,50	0,5205
1,00	0,8427
1,50	0,9661
2,00	0,9953

În cazul de faţă:

$P = (1 - \text{erf}\, 1)/2 = (1 - 0{,}843)/2 = 0{,}079$

Rezultă că, în proporţie de 7,9 % dintr-un număr mare de observaţii, un oscilator în starea $\upsilon = 0$ (indiferent de masa lui şi de valoarea constantei de forţă), se va găsi alungit într-o regiune interzisă clasic. Există aceeaşi probabilitate de a găsi oscilatorul cu o compresie interzisă clasic. Probabilitatea totală de a găsi oscilatorul într-o regiune interzisă clasic (alungit şi comprimat) este de circa 16%.

MIŞCAREA DE ROTAŢIE

Tratarea mişcării de rotaţie poate fi descrisă în două părţi. Prima parte se ocupă cu mişcarea în două dimensiuni, iar cea de-a doua cu rotaţia în trei dimensiuni. Este utilă recapitularea descrierii clasice a mişcării de rotaţie, dată în *Anexa 5* şi, în special, a noţiunilor de moment de inerţie şi moment unghiular.

12.6. Rotaţia în două dimensiuni

Considerăm o particulă de masă m, ce se deplasează strict pe un cerc de rază r, din planul xy (Fig. 12.19). Energia totală este egală cu energia cinetică, întrucât energia potenţială este peste tot zero. Se poate, prin urmare, scrie $E = p^2/2m$. Conform mecanicii clasice, momentul unghiular în jurul axei z (perpendicular pe planul xy) este $J_z = pr$, deci energia poate fi exprimată ca $J_z^2/2mr^2$. Întrucât mr^2 este momentul de inerţie I al masei, rezultă că:

$$E = \frac{J_z^2}{2I} \qquad (24)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

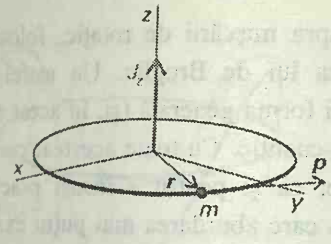


Fig. 12.19. Momentul unghiular al unei particule de masă m pe un cerc de rază r din planul xy este reprezentat printr-un vector de mărime pr, perpendicular pe plan.

Se va arăta acum că nu toate valorile momentului unghiular sunt permise în mecanica cuantică şi, prin urmare, atât momentul unghiular, cât şi energia de rotaţie sunt cuantificate.

Originea calitativă a rotaţiei cuantificate

Întrucât $J_z = pr$, iar din relaţia lui de Broglie, $p = h/\lambda$, momentul unghiular în jurul axei z este:

$$J_z = \frac{hr}{\lambda}$$

Această ecuaţie arată că, cu cât este mai scurtă lungimea de undă a unei particule pe o traiectorie circulară de o rază dată, cu atât este mai mare momentul unghiular al particulei. Rezultă că, dacă s-ar putea stabili de ce lungimea de undă trebuie să ia numai anumite valori discrete, atunci s-ar putea înţelege de ce momentul unghiular este cuantificat.

Presupunem pentru moment că λ poate lua o valoare arbitrară. În acest caz, funcţia de undă depinde de unghiul azimutal ϕ, cum s-a arătat în Fig. 12.20 a. Când ϕ creşte peste 2π, funcţia de undă continuă să varieze, dar, pentru o lungime de undă arbitrară, ea conduce la o valoare diferită în fiecare punct, ceea ce nu este permis (§11.4). O soluţie permisă se obţine dacă funcţia de undă se reproduce la rotaţii succesive, ca în Fig. 12.20 b. Întrucât numai unele funcţii de undă au această proprietate, rezultă că numai anumite momente unghiulare sunt permise şi, prin urmare, că există numai anumite energii. Deci, energia particulei este cuantificată. În particular, lungimea de undă trebuie să fie o fracţie din circumferinţă, dacă după fiecare circuit ea coincide la capete. Deci:

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m_l}$$

unde m_l (notaţie convenţională pentru acest număr cuantic) este un număr cu valori întregi, inclusiv zero. Momentul unghiular este deci limitat la valorile:

$$J_z = \frac{h}{\lambda} \times r = \frac{m_l h}{2\pi r} \times r = m_l \times \frac{h}{2\pi}$$

Adică:

$$J_z = m_l \hbar \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{25}$$

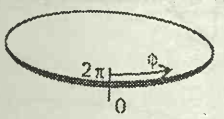
Valorile pozitive ale lui m_l corespund la rotaţia în sensul acelor de ceas, în jurul axei z (Fig. 12.21), iar valorile negative ale lui m_l corespund rotaţiei în sens invers în jurul lui z. În plus, rezultă atunci că şi energia este limitată la valorile:

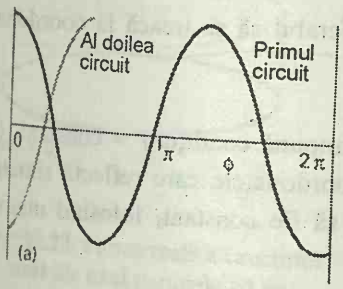
$$E = \frac{J_z^2}{2I} = m_l^2 \times \frac{\hbar^2}{2I} \tag{26a}$$

Se vede imediat că funcţiile de undă corespunzătoare sunt:

$$\psi_{m_l} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im_l\phi} \tag{26b}$$

Funcţia de undă cu $m_l = 0$ este $\psi_0 = (1/2\pi)^{\frac{1}{2}}$ şi are aceeaşi valoare în toate punctele de pe cerc.





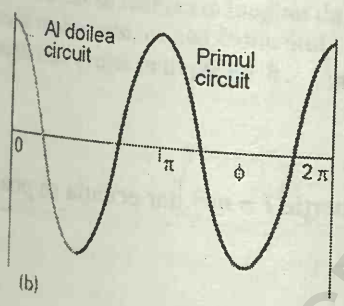


Fig. 12.20. Două soluţii ale ecuaţiei Schrödinger pentru o particulă pe un inel. Circumferinţa a fost deschisă într-o linie dreaptă; punctele de la $\phi = 0$ şi 2π sunt identice. Soluţia din (a) nu este permisă pentru că nu este univocă. În plus, pe circuite succesive, ea interferă distructiv cu ea însăşi şi se stinge. Soluţia din (b) este permisă: ea este univocă, iar la circuite succesive se suprapune.

BCU CLUJ-NAPOCA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

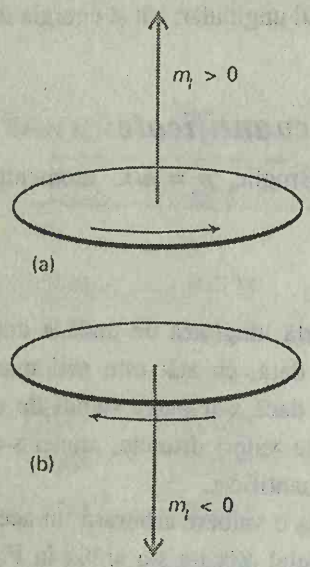


Fig. 12.21. Momentul unghiular al unei particule ce se roteşte într-un plan poate fi reprezentat printr-un vector de lungime $|m_l|$ unităţi în lungul axei z şi cu orientarea ce indică direcţia de mişcare a particulei.

S-a ajuns la o serie de concluzii asupra mişcării de rotaţie, folosind unele noţiuni clasice combinate cu relaţia lui de Broglie. Un astfel de procedeu poate fi foarte util pentru a stabili forma generală (şi, în acest caz, energiile exacte) pentru un sistem mecanic-cuantic. Cu toate acestea, pentru a fi siguri că s-au obţinut soluţii corecte, ca şi pentru a însuşi practica rezolvării unor probleme mai complexe, în care abordarea mai puţin exactă este neadecvată, trebuie să rezolvăm explicit ecuaţia Schrödinger. Această soluţie exactă este prezentată în următoarea *justificare*.

JUSTIFICARE

Ecuaţia Schrödinger bidimensională pentru o particulă într-un plan (cu $V = 0$) este aceeaşi ca în ecuaţia 11:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right)=E\psi$$

Pentru rezolvarea acestei ecuaţii, este preferabil să se treacă la coordonate polare:

$$x = r\cos\phi \qquad y = r\sin\phi$$

pentru că astfel este mult mai uşor să se impună condiţia r = constant. (În general, este avantajos să se folosească coordonatele care reflectă simetria completă a sistemului). Întrucât r trebuie să fie constant, folosind metode standard, se poate scrie:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}=\frac{1}{r^2}\frac{d^2\psi}{d\phi^2}$$

şi, deci, ecuaţia Schrödinger se transformă în:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=E\psi$$

În expresie a apărut automat momentul de inerţie $I = mr^2$, iar ecuaţia se poate scrie:

$$\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=\frac{2IE}{\hbar^2}\psi$$

Soluţiile generale normate ale ecuaţiei sunt:

$$\psi_{m_l}=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{im_l\phi} \qquad m_l=\pm\frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}$$

ca în ecuaţia 26b. Pentru moment, mărimea m_l este doar un număr adimensional.

Selectăm acum soluţiile permise din aceste soluţii generale, impunând condiţia ca funcţia de undă să fie univocă. Adică, funcţia de undă ψ trebuie să verifice **condiţia de frontieră circulară** şi să coincidă în punctele separate printr-o rotaţie completă:

$$\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$$

Substituind funcţia de undă generală în această condiţie, se obţine:

$$\psi(\phi+2\pi)=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{im_l(\phi+2\pi)}=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{im_l\phi}e^{2\pi im_l}=\psi(\phi)e^{2\pi im_l}$$

BCU IAŞI / CENTRUL DE STYLE LIBRARY

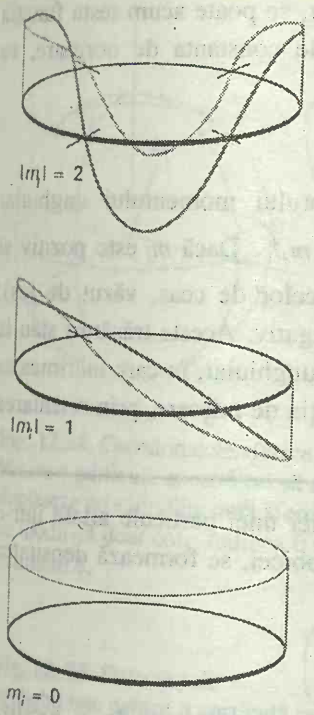


Fig. 12.22. Partea reală a funcţiilor de undă ale unei particule pe un inel. Cu cât se realizează lungimi de undă mai scurte, cu atât momentul unghiular creşte în trepte de $\hbar$.

Întrucât $e^{i\pi} = -1$, această relaţie este echivalentă cu:

$$\psi(\phi + 2\pi) = (-1)^{2m_l}\psi(\phi)$$

Prin urmare, $2\,m_l$ trebuie să fie un întreg par, pozitiv sau negativ şi, deci, m_l trebuie să fie un număr întreg:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Cuantificarea rotaţiei

Din cele prezentate până acum, se pot obţine următoarele concluzii. Energia este cuantificată şi poate lua strict numai valorile date de ecuaţia 26a ($E = m_l^2 \times \hbar^2 / 2I$). Existenţa lui m_l la pătrat arată că energia de rotaţie este independentă de sensul de rotaţie (semnul lui m_l), după cum era de aşteptat fizic. Altfel spus, stările cu o valoare dată a lui $|m_l|$ sunt dublu degenerate, cu excepţia lui $m_l = 0$, care este nedegenerată. Deşi rezultatul a fost obţinut pentru rotaţia unei singure mase punctuale, el se aplică la orice corp, cu momentul de inerţie I, care se roteşte în jurul unei axe.

S-a văzut, de asemenea, că şi momentul unghiular este cuantificat, prin valorile impuse de ecuaţia 25 ($J_z = m_l\,\hbar$). Creşterea momentului unghiular este asociată cu creşterea numărului de noduri ale funcţiei de undă: lungimea de undă scade în trepte, pe măsura ce $|m_l|$ creşte, astfel încât momentul cu care particula parcurge inelul creşte (Fig. 12.22). După cum se arată în următoarea *justificare*, formal se poate obţine aceeaşi concluzie folosind relaţia dintre valorile proprii şi valorile observabilelor, stabilită în §11.5.

JUSTIFICARE

La tratarea adimensională a mişcării de translaţie, s-a stabilit că semnele opuse în funcţiile de undă e^{ikx} şi e^{-ikx} corespund la direcţii de mişcare opuse şi că impulsul este dat de valoarea proprie a operatorului impulsului. Aceleaşi concluzii pot fi obţinute şi aici, dar avem nevoie de valorile proprii ale operatorului momentului unghiular. În mecanica clasică, momentul unghiular orbital l_z în jurul axei z se defineşte prin:

$$l_z = xp_y - yp_x$$

unde p_x este componenta mişcării liniare paralel cu axa x, iar p_y este componenta paralelă cu axa y. Operatorii celor două componente ale impulsului sunt proporţionali cu derivatele în raport cu x şi y, astfel că, în mecanica cuantică operatorul momentului unghiular în jurul axei z, notat $\hat{l}_z$, este:

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Trecând la coordonate polare, ecuaţia devine:

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

BCU IAŞI / CENTRUL DE CARTE LIBRARY

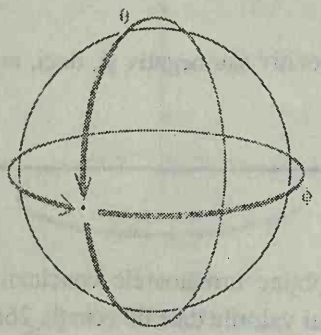


Fig. 12.23. O particulă pe suprafaţa unei sfere trebuie să satisfacă două condiţii de frontieră circulare şi aceasta conduce la două numere cuantice pentru stările momentului său unghiular.

Tabelul 12.3. Armonice sferice, $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$

l	m_l	Y_{l,m_l}
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cos\theta$
	±1	$\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(3\cos^2\theta-1)$
	±1	$\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cos\theta\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi})$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
	±1	$\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin^2\theta\cos\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
	±3	$\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\phi}$

Cu acest operator al momentului unghiular, se poate acum testa funcţia de undă din ecuaţia 26 b. Neţinând seama de constanta de normare, se obţine:

$$\hat{l}_z\psi_{m_l}=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{d\phi}e^{im_l\phi}=im_l\times\frac{\hbar}{i}e^{im_l\phi}=m_l\hbar\psi_{m_l}$$

Astfel, ψ_{m_l} este o funcţie proprie a operatorului momentului unghiular orbital şi corespunde unui moment unghiular $m_l\hbar$. Dacă m_l este pozitiv şi momentul unghiular este pozitiv (în sensul acelor de ceas, văzut de jos); pentru m_l negativ, momentul unghiular este negativ. Aceste trăsături stau la originea reprezentării vectoriale a momentului unghiular, în care mărimea sa este redată prin lungimea unui vector, iar direcţia de mişcare, prin orientarea sa (Fig. 12.21).

În final, se poate analiza problema poziţiei unei particule aflate într-o stare cu un moment unghiular definit. Ca de obicei, se formează densitatea de probabilitate:

$$\psi^*_{m_l}\psi_{m_l}=\left\{\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{-im_l\phi}\right\}\left(\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{im_l\phi}\right)=\frac{1}{2\pi}$$

Întrucât acest ψ^*c este independent de ϕ, probabilitatea de a localiza particula la orice punct pe inel este de asemenea independentă de ϕ. Deci, localizarea particulei este total nedefinită şi cunoaşterea precisă a momentului unghiular elimină posibilitatea de a specifica poziţia particulei. *Momentul unghiular şi unghiul sunt o pereche de observabile conjugate* (în sensul definit în §11.6), iar imposibilitatea de a le specifica simultan cu o precizie arbitrară este un alt exemplu al principiului de incertitudine.

12.7. Rotaţia în trei dimensiuni

Considerăm acum o particulă de masă m, care se deplasează pe suprafaţa unei sfere de rază r. Rezultatele acestui calcul vor fi folosite pentru descrierea stărilor electronilor din atomi (Capitolul 13), precum şi a moleculelor în rotaţie (Capitolul 16). Această ultimă aplicaţie provine din faptul că rotaţia unui corp solid cu momentul de inerţie I poate fi reprezentată ca rotaţia unui punct de masă M la o rază R, **raza de rotaţie** a corpului (giroscop), definit astfel încât $I = MR^2$. Necesitatea ca funcţia de undă să caracterizeze mişcarea când sfera este parcursă atât în plan vertical, cât şi în plan ecuatorial faţă de punctul central (Fig. 12.23) introduce o a doua condiţie de frontieră circulară şi, prin urmare, un al doilea număr cuantic.

Ecuaţia Schrödinger

Ecuaţia Schrödinger în trei dimensiuni (Tabelul 11.1) este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi=E\psi \qquad (27)$$

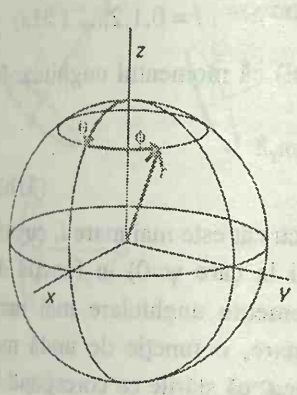


Fig. 12.24. Coordonatele sferice. Pentru o particulă constrânsă să se deplaseze pe suprafaţa unei sfere, se modifică doar colatitudinea θ şi azimutul ϕ.

Din *Anexa 9* se constată că această ecuaţie cu derivate parţiale poate fi simplificată prin procedeul separării variabilelor, exprimând funcţia de undă ca un produs:

$$\psi = \Theta\Phi \qquad (28)$$

unde Θ este funcţie numai de unghiul θ (colatitudinea, Fig. 12.24), iar Φ este funcţie numai de unghiul azimutal ϕ.

Soluţia ecuaţiei Schrödinger arată că funcţiile de undă permise sunt specificate prin două numere cuantice l şi m_l, care pot lua numai valorile:

$$l = 0,1,2,... \qquad (29a)$$

$$m_l = 0,\pm1,\pm2,... \pm l \qquad (29b)$$

Echivalent:

$$m_l = l, l-1, l-2, ..., -l \qquad (29c)$$

Se constată că numărul cuantic l este pozitiv, şi că pentru o valoare dată a lui l, există $2l+1$ valori permise pentru m_l. Funcţiile de undă normate se notează de obicei cu Y_{l,m_l} şi se numesc **armonice sferice**. Câteva armonice sferice sunt trecute în tabelul 12.3, iar amplitudinile lor la diferite puncte de pe suprafaţa sferei sunt redate în Fig. 12.25.

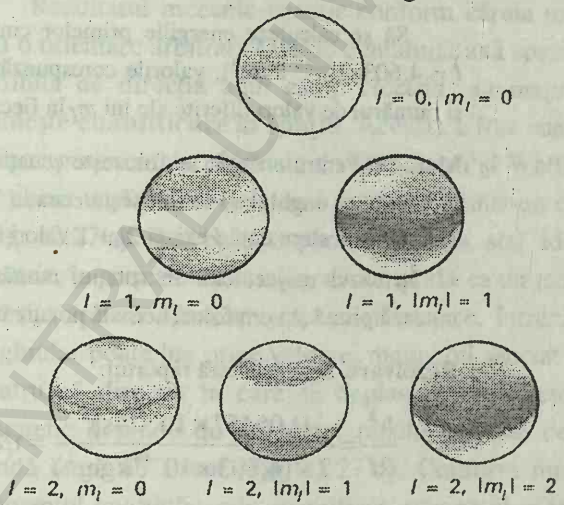


Fig. 12. 25. Densităţi de probabilitate pentru o particulă pe suprafaţa unei sfere. Constatăm că numărul de noduri creşte pe măsură ce creşte valoarea lui l, iar localizarea lor este determinată de valoarea lui m_l. Nu există noduri care să intersecteze ecuatorul în densităţile de probabilitate ale stărilor cu valori definite ale lui m_l, iar densităţile pentru $+|m_l|$ şi $-|m_l|$ sunt identice. Funcţiile de undă ale acestor stări sunt diferite, dar nu şi probabilităţile lor.

Energia E a unei particule poate lua numai valorile:

$$E = l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I} \quad l = 0,1,2,... \qquad (30)$$

Se observă că energia este cuantificată şi că ea este independentă de m_l Întrucât există $2l + 1$ funcţii de undă diferite (câte una pentru fiecare valoare a lui m_l) care corespund la aceeaşi energie, un nivel cu numărul cuantic l este $(2l + 1)$-degenerat.

Momentul unghiular

Energia unei particule în rotaţie este legată, în forma clasică, de momentul său unghiular prin $E = J^2/2I$ (vezi *Anexa 5*). Prin urmare, comparând această ecuaţie cu ecuaţia 30, se poate deduce că mărimea momentului său unghiular este cuantificată şi că poate lua numai valorile:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mărimea momentului unghiular = $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ $\quad l = 0,1,2,...$ (31a)

S-a arătat anterior (la rotirea în două dimensiuni) că momentul unghiular în jurul axei z este cuantificat şi că el are valorile:

Componenta z a momentului unghiular = $m_l\hbar$

$m_l = 0,\pm1,\pm2,...,\pm l$ (31b)

O caracteristică a funcţiei de undă este că, cu cât este mai mare l, cu atât este mai mare numărul de linii nodale (poziţii la care ψ=0) în funcţia de undă. Aceeaşi trăsătură reflectă faptul că momente unghiulare mai mari implică energii cinetice mai mari şi, prin urmare, o funcţie de undă mai pronunţat ondulată. Se poate vedea, de asemenea, că stările ce corespund la moment unghiular mare în jurul axei z sunt acelea în care cele mai multe noduri întretaie ecuatorul (vezi Fig. 12.22): aceasta indică o energie cinetică mare provenită din mişcarea paralel cu ecuatorul, întrucât curbura este maximă în această direcţie.

Exemplul 12.7. *Calcularea nivelelor de energie ale moleculelor în rotaţie*

Să se calculeze energiile primelor cinci nivele de rotaţie ale H_2 (pentru care $I = 4,603\times10^{-48}$ kgm^2), valorile corespunzătoare ale momentului unghiular, precum şi numărul de valori diferite ale lui m_l în fiecare caz.

Metoda. Pentru energii, se foloseşte ecuaţia 30 cu $l = 0,1,2,3$ şi 4. Pentru valoarea momentului unghiular, se foloseşte ecuaţia 31 şi se exprimă rezultatul ca multipli de $\hbar$. Pentru o stare dată l există $2l + 1$ valori ale lui m_l, care ia valori întregi de la $-l$ la $+l$. În cazul moleculelor în rotaţie, numărul cuantic al momentului unghiular se notează prin J şi vom folosi această notaţie în acest exemplu.

Rezolvare. Se calculează raportul:

$$\frac{\hbar^2}{2I} = \frac{(1,05457\times10^{-34}\,\text{Js})^2}{2\times(4,603\times10^{-48}\,\text{kgm}^2)} = 1,208\times10^{-21}\,\text{J}$$

Această energie corespunde la 0,727 kJ mol^{-1}. Se construieşte următorul tabel. Prin $|J|$ se notează mărimea momentului unghiular.

J	0	1	2	3	4
$J(J+1)$	0	2	6	12	20
E/(kJ mol^{-1})	0	1,45	4,36	8,72	14,54
$\lvert J\rvert/\hbar$	0	1,41	2,45	3,46	4,47
Număr de componente	1	3	5	7	9

Comentariu. Se constată că, cu cât este mai mic momentul de inerţie al moleculei, cu atât este mai mare diferenţa dintre nivelele de energie de rotaţie. Întrucât toate componentele unui J dat corespund la aceeaşi energie, nivelul de rotaţie cu numărul cuantic J este $(2J + 1)$-degenerat.

BCU IAŞI / CENTRU VECHI / LIBRARY

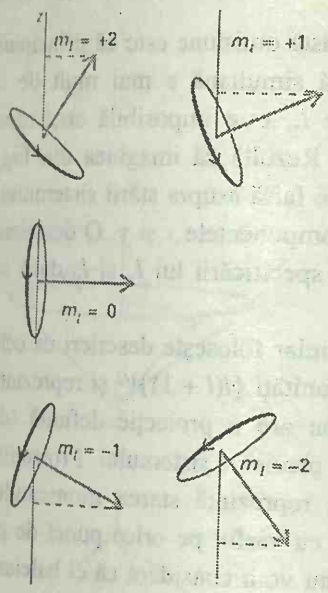


Fig. 12.26. Orientările permise ale momentului unghiular, pentru $l = 2$. Se va vedea imediat că această reprezentare este prea particulară, întrucât orientarea azimutală a vectorului (unghiul său în jurul lui z) este nedeterminată.

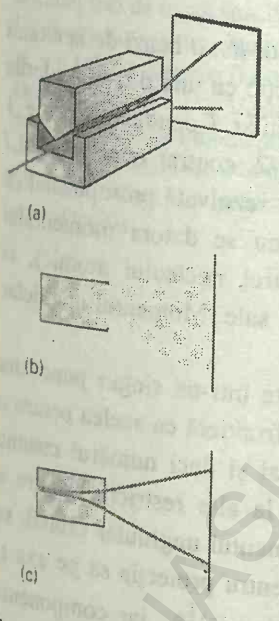


Fig. 12.27. (a) dispozitivul din experimentul Stern-Gerlach: magnetul produce un câmp magnetic neomogen. (b) Rezultatul aşteptat clasic. (c) Rezultatul observat folosind atomi de argint.

Exerciţiul E12.7. Să se repete calculul pentru o moleculă de deuteriu (aceeaşi lungime a legăturii, dar masa practic dublă).

[Energii de două ori mai mici, aceleaşi momente unghiulare şi numere de componente J.]

Cuantificarea în spaţiu

Rezultatul prin care m_l poate lua numai valorile discrete l, $l - 1$, ... , $-l$ pentru o valoare dată a lui l, impune pentru componenta momentului unghiular în jurul axei z să ia numai $2l + 1$ valori. Dacă momentul unghiular este reprezentat printr-un vector de lungime proporţională cu mărimea sa (adică de $\{l(l + 1)\}^{1/2}$ unităţi de lungime), atunci, pentru a reprezenta corect valoarea componentei momentului unghiular, vectorul trebuie să fie orientat astfel încât proiecţia sa pe axa z să fie de lungime m_l unităţi. În termeni clasici, aceasta înseamnă că planul de rotaţie al particulei poate lua numai o serie discretă de orientări (Fig. 12.26). Rezultatul remarcabil este că *orientarea* unui corp în rotaţie este cuantificată.

Rezultatul mecanic-cuantic conform căruia un corp în rotaţie nu poate lua o orientare arbitrară faţă de o anumită axă specificată (de exemplu, o axă definită de direcţia unui câmp electric sau magnetic exterior, aplicat) se numeşte **cuantificare în spaţiu**. Aceasta a fost confirmată pentru prima dată prin experimentele efectuate de Otto Stern şi Walther Gerlach în 1921, care au trecut un fascicul de atomi de argint printr-un câmp magnetic neomogen (Fig. 12.27 a). La baza experimentului a stat ideea că un corp încărcat electric, în mişcare de rotaţie, se comportă ca un magnet şi interacţionează cu câmpul aplicat. Conform mecanicii clasice, întrucât orientarea momentului unghiular poate lua orice valoare, magnetul asociat poate lua orice orientare. Pentru că direcţia în care se deplasează magneţii sub acţiunea câmpului magnetic depinde de orientare, rezultă că este de aşteptat să se obţină o bandă largă de atomi (Fig. 12.27 b). Conform mecanicii cuantice, întrucât momentul unghiular este cuantificat, magnetul asociat se află într-o serie de orientări discrete, astfel încât sunt de aşteptat benzi înguste de atomi (Fig. 12.2 c).

În primul lor experiment, s-a părut că Stern şi Gerlach confirmă previziunea clasică. Totuşi, experimentul este dificil, pentru că ciocnirile între atomii din fascicul acoperă benzile. Repetând experimentul cu un fascicul de intensitate foarte scăzută (pentru ca ciocnirile să fie mai puţin frecvente), ei au observat benzi discrete şi, astfel s-au confirmat prevederile cuantice.

Modelul vectorial

Până acum, ne-am referit la componenta z a momentului unghiular (componenta în jurul unei axe arbitrare, notată convenţional z) şi nu s-a făcut nici o referire la componentele x şi y (componentele în jurul celor două axe

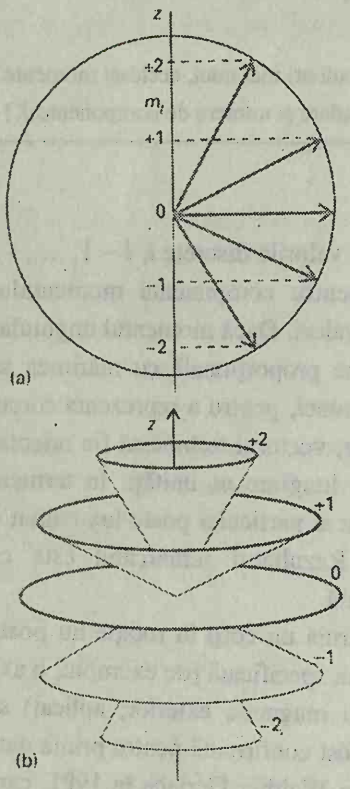


Fig. 12.28. (a) O sinteză a Fig. 12.26. Totuşi, pentru că unghiul azimutal al vectorului în jurul lui z este nedeterminat, o reprezentare mai bună este dată în (b), unde fiecare vector este situat la un unghi azimutal nespecificat pe conul său.

perpendiculare pe axa z). Motivul pentru această omisiune este că principiul de incertitudine interzice specificarea exactă simultană a mai mult de o componentă. Prin urmare, dacă se cunoaşte l_z, este imposibilă atribuirea valorilor pentru celelalte două componente. Rezultă că imaginea din Fig. 12.26, rezumată în Fig. 12.28a, dă o impresie falsă asupra stării sistemului, întrucât ea sugerează valori definite pentru componentele x şi y. O descriere mai bună trebuie să reflecte imposibilitatea specificării lui l_x şi l_y dacă se cunoaşte l_z.

Modelul vectorial al momentului unghiular foloseşte descrieri ca cele date în Fig. 12.28b. Conurile sunt trasate în unităţi $\{l(l+1)\}^{1/2}$ şi reprezintă mărimea momentului unghiular. Fiecare con are o proiecţie definită (de unităţi l_z) pe axa z, reprezentând valoarea l_z precisă a sistemului. Proiecţiile l_x şi l_y, însă, sunt nedefinite. Vectorul ce reprezintă starea momentului unghiular poate fi considerat ca fiind situat cu vârful pe orice punct de pe muchia circulară a conului. În acest stadiu, nu vom considera că el baleiază în jurul conului; acest aspect al modelului se va dezvolta mai târziu, când vom dispune de mai multe informaţii.

Modelul vectorial al momentului unghiular, deşi este doar o reprezentare calitativă a unor proprietăţi mecanic-cuantice, devine deosebit de util când vom aborda şi spectrele atomilor.

12.8. Spinul

Stern şi Gerlach au observat în experimentul lor *două* benzi de la atomii de Ag. Această observaţie pare să fie în contradicţie cu una din prevederile mecanicii cuantice, pentru că un moment unghiular l conduce la $2l+1$ orientări şi deci este egal cu 2 numai dacă $l = 1/2$, contrar concluziei că l trebuie să fie un număr întreg. Contradicţia a fost rezolvată presupunând că momentul unghiular pe care ei l-au observat nu se datora momentului unghiular orbital (mişcarea unui electron în jurul nucleului atomic), ci provenea de la mişcarea electronului în jurul axei sale. Momentul unghiular intern al electronului se numeşte **spinul** său.

Funcţia de undă a unui electron ce se roteşte într-un singur punct din spaţiu nu trebuie să satisfacă aceleaşi condiţii de frontieră ca acelea pentru o particulă ce se roteşte în jurul unui punct central şi deci numărul cuantic pentru momentul unghiular de spin se supune la alte restricţii. Pentru a distinge acest moment unghiular de spin de momentul unghiular orbital, se foloseşte numărul cuantic s (în loc de l) şi m_s pentru proiecţia sa pe axa z. Mărimea momentului unghiular de spin este $\{s(s+1)\}^{\frac{1}{2}}\hbar$, iar componenta $m_s\hbar$ poate lua strict următoarele $2s+1$ valori:

$$m_s = s, s-1, s-2, \ldots, -s \qquad (32)$$

Analiza detaliată a spinului unei particule este destul de complicată (ea are originea într-o relativitate specială) şi arată că proprietatea nu ar trebui să fie luată ca o mişcare reală de rotaţie în jurul propriei axe. Totuşi, această reprezentare poate fi deosebit de utilă dacă este folosită cu precauţie. Pentru

un electron, rezultă că este permisă numai o valoare, $s = 1/2$, corespunzând la un moment unghiular de $\frac{1}{2}\times\sqrt{3}\hbar = 0{,}866\hbar$. Momentul unghiular de spin este o proprietate intrinsecă a electronului, ca masa de repaus sau sarcina sa, iar energia electronului are exact aceeaşi valoare. Spinul se poate situa în oricare dintre $2s + 1 = 2$ orientări diferite (Fig. 12.29). Una dintre orientări corespunde la $m_s = \pm 1/2$ (această stare este adesea notată cu α sau↑); cealaltă orientare corespunde la $m_s = -1/2$ (notată β sau↓).

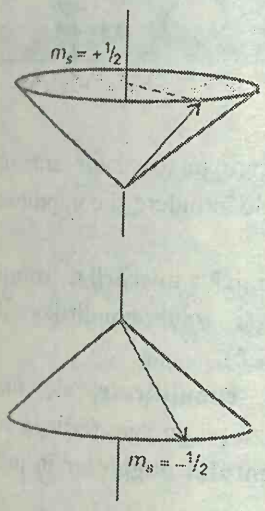


Fig. 12.29. Un spin electronic ($s = 1/2$) poate lua numai două orientări faţă de o axă specificată, z. Un electron α este un electron cu $m_s = +1/2$, un electron β este un electron cu $m_s = -1/2$. Vectorul ce reprezintă mărimea momentului unghiular de spin face un unghi de 55° faţă de axa z (mai precis, $\arccos(1/\sqrt{3})$).

Rezultatul experimentului Stern-Gerlach poate fi acum explicat dacă se presupune că fiecare atom de Ag posedă un moment unghiular datorită spinului unui singur electron, pentru că numai atunci cele două benzi de atomi corespund la două orientări de spin. În capitolul 13, se va explica de ce atomii se comportă astfel.

Ca şi electronul, şi alte particule elementare au spini caracteristici. De exemplu, protonii şi neutronii sunt **particule de spin 1/2** (adică $s = 1/2$) şi deci momentul unghiular de spin este invariabil $\frac{1}{2}\times\sqrt{3}\hbar = 0{,}866\hbar$. Întrucât masele unui proton şi unui neutron sunt mult mai mari decât masa unui electron, deşi toate au acelaşi moment ungiular de spin, descrierea clasică a acestor particule prevede că ele se rotesc mult mai lent decât un electron. Unele particule elementare au $s = 1$ şi, deci, au un moment unghiular intrinsec de $\sqrt{2}\hbar = 1{,}414\hbar$. Unii mezoni sunt **particule de spin 1** (cum sunt şi unele nuclee atomice), dar pentru scopurile noastre, cea mai importantă particulă de spin 1 este fotonul. În capitolul următor, se va vedea importanţa spinului fotonului.

Particulele cu spin semiîntreg se numesc **fermioni**, iar cele cu spin întreg (inclusiv 0) se numesc **bosoni**. Astfel, electronii şi protonii sunt fermioni, iar fotonii sunt bosoni. O trăsătură profund definitorie a naturii este că toate particulele elementare care constituie materia sunt fermioni, în timp ce toate particulele fundamentale responsabile pentru forţele care leagă fermionii sunt bosoni. (Fotonii, de exemplu, transmit forţa electromagnetică ce menţine împreună particulele încărcate electric). Materia este, prin urmare, un ansamblu de fermioni, menţinuţi împreună de forţele transportate de bosoni.

Proprietăţile momentului unghiular dezvoltate până acum sunt trecute în tabelul 12.4.

Tabel 12.4 Momentul unghiular

Numere cuantice:

Număr cuantic al momentului unghiular orbital: $l = 0,1,2$

Număr cuantic magnetic orbital: $m_l = 0,\pm1,\ldots,\pm l$

Număr cuantic al momentului unghiular de spin: $s = 1/2$

Număr cuantic magnetic de spin: $m_s = \pm 1/2$

În general:

Număr cuantic al momentului ungiular: j

Număr cuantic magnetic: m_j

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mărimea momentului unghiular este egală cu $\{j(j+1)\}^{\frac{1}{2}}\hbar$, iar componenta z a momentului unghiular este egală cu $m_j\hbar$ cu cele $2j+1$ valori: $j, j-1, \ldots, -j$.

Pentru momentul unghiular total al unui sistem compus vezi §13.8.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. **Condiţiile la limită** care trebuie satisfăcute de funcţiile de undă ale unei particule în **groapa de potenţial** şi **nivelele de energie** cuantificate rezultate (ecuaţia 5).
2. Proprietăţile funcţiilor de undă ale unei particule în groapa de potenţial (§12.1) şi **energia de zero**.
3. Conceptul de **număr cuantic** pentru marcarea unei stări şi specificarea unei observabile (§12.1).
4. **Principiul de corespondenţă** şi convergenţa cu comportarea clasică la numere cuantice mari (§12.1).
5. Procedeul **separării variabilelor** pentru separarea ecuaţiei Schrödinger de mai multe variabile în ecuaţii distincte pentru fiecare variabilă (§12.2).
6. Funcţiile de undă şi energiile unei **particule într-o groapă de potenţial bidimensională** (ecuaţia 12) şi legătura dintre **degenerarea** nivelelor şi simetria sistemului.
7. **Pătrunderea** unei particule în regiuni interzise clasic; **efectul tunel** (§12.3).
8. Descrierea mecanic cuantică a mişcării de vibraţie (§12.4): funcţiile de undă şi nivelele de energie ale unui **oscilator armonic** (ecuaţia 19 şi 17, respectiv).
9. Energia potenţială medie şi energia cinetică medie a unui oscilator armonic ca un caz special al **teoremei virialului** (ecuaţia 23).
10. Evaluarea măsurii în care un oscilator armonic poate fi găsit în regiuni de întindere şi comprimare interzise clasic (§12.5).
11. Descrierea mecanic cuantică a **mişcării de rotaţie în două dimensiuni** şi rolul **condiţiilor de frontieră circulare** (§12.6).
12. **Nivelele de energie cuantificate** ale unei particule ce se deplasează pe un cerc (ecuaţia 26) şi **cuantificarea momentului unghiular** în jurul unei axe (ecuaţia 25).
13. **Reprezentarea vectorială** a momentului unghiular (Fig. 12.21).
14. Descrierea mecanic cuantică a **mişcării de rotaţie în trei dimensiuni** (§12.7).
15. **Nivelele de energie cuantificate** ale unei particule libere să se rotească în trei dimensiuni (ecuaţia 30) şi funcţiile de undă **armonice sferice** (§12.7).
16. **Cuantificarea momentului unghiular** (ecuaţia 31), cuantificarea în spaţiu (§12.7) şi reprezentarea momentului unghiular prin **modelul vectorial** (Fig. 12.28).
17. **Experienţa Stern-Gerlach** şi proprietatea de **spin** electronic (§12.8).

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

13 STRUCTURA ATOMICĂ ŞI SPECTRE ATOMICE

Structura şi spectrele atomilor hidrogenoizi

13.1. Structura atomilor hidrogenoizi

13.2. Orbitalii atomici şi energiile lor

13.3. Tranziţii spectroscopice şi reguli de selecţie

Structura atomilor polielectronici

13.4. Aproximarea orbitalilor

13.5. Orbitalii câmpului selfconsistent

Spectrele atomilor complecşi

13.6. Stările de triplet şi singlet

13.7. Cuplajul spin - orbită

13.8. Simbolurile termenilor şi regulile de selecţie

13.9. Efectul câmpurilor magnetice

Verificarea cunoştinţelor

Principiile mecanicii cuantice introduse în cele două capitole precedente sunt folosite acum pentru descrierea structurii interne a atomilor. Mai întâi, se va constata că datele experimentale provin din studiul asupra spectrului hidogenului atomic. Vom deduce şi rezolva apoi ecuaţia Schrödinger pentru un electron în apropierea unui nucleu. Simetria problemei ne permite să separăm ecuaţia totală într-o parte unghiulară şi una radială. Soluţiile părţii unghiulare sunt aceleaşi cu funcţiile de undă ale momentului unghiular deduse în capitolul 12. Soluţiile radiale introduc un alt număr cuantic, care joacă un rol principal în tratarea structurilor atomice. Funcţiile de undă obţinute sunt "orbitalii atomici" ai atomilor hidrogenoizi şi se vor prezenta formele şi semnificaţia lor.

Se vor folosi apoi orbitalii atomilor hidrogenoizi, pentru a construi o descriere a structurii atomilor polielectronici şi se va arăta că, în conformitate cu principiul de excluziune al lui Pauli, se vor putea explica sistemul periodic şi proprietăţile atomice. Spectrele atomilor polielectronici sunt mult mai complicate decât acelea ale hidrogenului, dar se aplică aceleaşi principii. În paragrafele următoare, se va arăta cum se descriu astfel de spectre, folosind simbolurile termenilor, care este originea detaliilor mai fine ale formei lor şi efectele unui câmp magnetic aplicat asupra acestora.

În acest capitol, se tratează modul în care este folosită mecanica cuantică pentru a descrie **structura electronică** a unui atom, precum şi aranjarea electronilor în jurul nucleului său. Conceptele pe care le vom întâlni sunt de o deosebită importanţă pentru înţelegerea structurii şi reacţiilor atomilor şi moleculelor şi, prin urmare, au numeroase aplicaţii chimice. Chiar de la început, trebuie să facem distincţia între atomii hidrogenoizi şi atomii polielectronici. Un **atom hidrogenoid** este un atom sau un ion cu un singur electron, cu numărul atomic general Z; exemple de atomi hidrogenoizi sunt: H, He^+, Li^{2+} şi U^{91+}. Un atom **polielectronic** este un atom sau un ion cu mai mult de un electron; exemplele cuprind toţi atomii neutri, în afară de H; chiar şi He, cu numai doi electroni, este un atom polielectronic. Atomii hidrogenoizi sunt importanţi pentru că structura lor poate fi tratată exact. De asemenea, ei furnizează o serie de concepte folosite

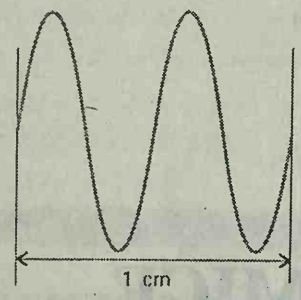


Fig. 13.1. Numărul de undă al radiaţiei electromagnetice este numărul de unde complete pe unitatea de lungime (de obicei, pe centimetru). Această figură arată două exemple cu numerele de undă (a) 2 cm^{-1}, (b) 6 cm^{-1}. Lumina vizibilă are numere de undă de ordinul 10^4 cm^{-1}.

pentru a descrie structura atomilor polielectronici şi, după cum se va vedea mai departe, chiar şi structura moleculelor.

Una din tehnicile experimentale pentru determinarea structurii atomilor este **spectroscopia**, care constă în detectarea şi analiza radiaţiei electromagnetice absorbite sau emise de o specie. În cadrul spectroscopiei, ne vom referi frecvent la **numărul de undă** $\tilde{\nu}$ al radiaţiei emise sau absorbite de un atom. Numărul de undă este legat de lungimea de undă λ şi frecvenţa ν prin:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

unde c este viteza luminii. În spectroscopie, se obişnuieşte să se exprime numerele de undă în centimetri reciproci, cm^{-1}; un număr de undă de 1000 cm^{-1} semnifică existenţa a 1000 de lungimi de undă complete într-un centimetru (Fig. 13.1). Înregistrarea intensităţii spectrale în funcţie de numărul de undă, frecvenţa sau lungimea de undă a radiaţiei emise sau absorbite de un atom sau de o moleculă se numeşte **spectrul** său (de la cuvântul grecesc folosit pentru înfăţişare).

STRUCTURA ŞI SPECTRELE ATOMILOR HIDROGENOIZI

La trecerea unei descărcări electrice prin hidrogen gazos, H_2, moleculele disociază, iar atomii de H excitaţi (cu surplus de energie) produşi emit lumină de frecvenţe discrete (Fig. 13.2). Prima contribuţie importantă la interpretarea acestui spectru a fost adusă de profesorul elveţian Johann Balmer, care a arătat în 1885 că (în termeni moderni) lungimile de undă din domeniul vizibil verifică expresia:

$$\tilde{\nu} \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \quad n = 3,4,\ldots$$

Liniile descrise de această formulă se numesc acum **seria Balmer**.

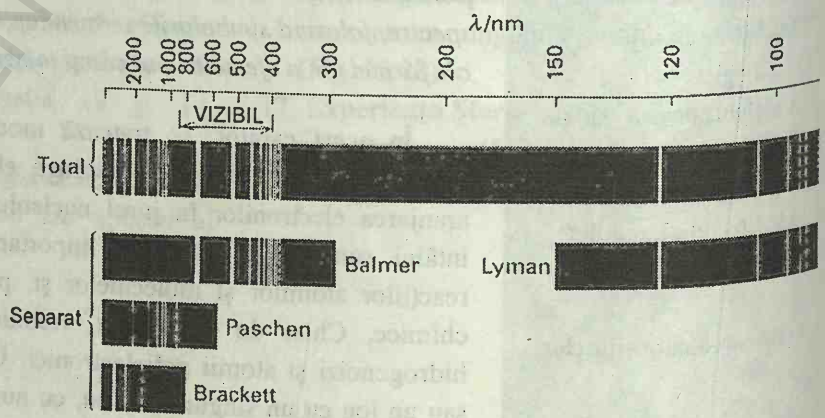


Fig. 13.2. Spectrul hidrogenului atomic. Se prezintă spectrul observat şi descompunerea sa în seriile care se acoperă. Se constată că liniile seriei Balmer sunt în domeniul vizibil.

După ce s-au mai descoperit şi alte linii în ultraviolet, conducând la seria Lyman, şi în infraroşu, seria Paschen, spectroscopistul suedez Johannes Rydberg a constatat, în 1890, că toate acestea pot fi redate prin expresia:

$$\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad \mathcal{R}_H = 109677 \text{ cm}^{-1} \tag{1}$$

cu $n_1 = 1$ pentru seria Lyman, 2 pentru seria Balmer şi 3 pentru seria Paschen şi că în fiecare caz $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \ldots$. Constanta $\mathcal{R}_H$ se numeşte acum **constanta Rydberg** pentru atomul de hidrogen.

Exemplul 13.1. *Calcularea lungimilor de undă ale liniilor spectrale*

Să se calculeze tranziţia cu lungimea de undă cea mai mare din seria Lyman a hidrogenului atomic.

Metoda. Seria Lyman este dată de ecuaţia 1, punând $n_1 = 1$. Tranziţia cu cea mai mare lungime de undă este aceea cu numărul de undă cel mai mic, care (pentru această serie) se obţine punând $n_2 = 2$.

Rezolvare. Numărul de undă al tranziţiei cu $n_1 = 1$ şi $n_2 = 2$ este:

$$\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = \frac{3}{4} \times 109677 \text{ cm}^{-1} = 82258 \text{ cm}^{-1}$$

Lungimea de undă este inversul numărului de undă , deci:

$$\lambda = \frac{1}{8{,}2258 \times 10^6 \text{ m}^{-1}} = 1{,}2157 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Comentariu. Tranziţia are loc la 121,57 nm, în regiunea ultravioletului de vid a spectrului.

Exerciţiul E13.1. Să se calculeze tranziţia cu lungimea de undă cea mai scurtă din seria Paschen. [821 nm]

Forma ecuaţiei 1 sugerează că numărul de undă al fiecărei linii spectrale poate fi scris ca diferenţa dintre doi **termeni**, de forma:

$$T = \frac{\mathcal{R}_H}{n^2} \tag{2}$$

Conceptul de termen spectral este redat în **principiul de combinare al lui Ritz**:

Numărul de undă al oricărei linii spectrale este diferenţa a doi termeni. Spunem că doi termeni T_1 şi T_2 se **combină** pentru a produce o linie spectrală cu numărul de undă:

$$\tilde{\nu} = T_1 - T_2 \tag{3}$$

Principiul de combinare al lui Ritz se aplică tuturor tipurilor de atomi şi molecule, dar numai pentru atomii hidrogenoizi termenii au forma simplă: (constantă)/n^2.

Principiul de combinare al lui Ritz este uşor de explicat cu ajutorul fotonilor şi conservării energiei. Astfel, o linie spectrală provine din trecerea unui atom de la un nivel de energie (un termen) la altul (alt termen) cu

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

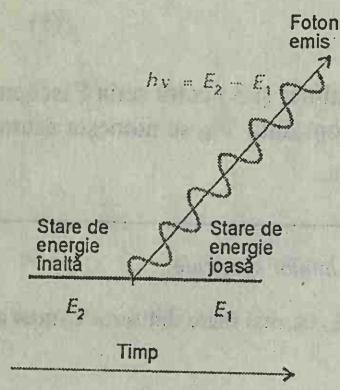


Fig. 13.3. Energia se conservă când un electron este emis, astfel că diferenţa dintre energiile atomului înainte şi după ce fotonul este emis trebuie să fie egală cu energia fotonului emis.

emisia diferenţei de energie sub forma unui foton (Fig. 13.3). Această interpretare conduce la **condiţia frecvenţei Bohr**:

Dacă energia unui atom variază cu ΔE, diferenţa este emisă sub forma unui foton de frecvenţă ν, unde:

$$\Delta E = h\nu \tag{4}$$

Astfel, dacă fiecare termen spectral reprezintă o energie hcT, atunci diferenţa de energie când atomul suferă o tranziţie între cei doi termeni este:

$$\Delta E = hcT_1 - hcT_2$$

iar frecvenţa luminii emise este dată de:

$$\nu = cT_1 - cT_2$$

Această expresie se rearanjează în formula lui Ritz dacă se exprimă prin numere de undă (prin împărţire la c).

Întrucât radiaţia este absorbită sau emisă de atomi numai la anumite numere de undă, rezultă că sunt permise numai anumite stări energetice ale atomilor. În acest capitol, se va stabili originea acestei cuantificări a energiei, pentru a găsi nivelele de energie permise şi a explica valoarea constantei $\mathcal{R}_H$.

13.1. Structura atomilor hidrogenoizi

Pentru descrierea structurii unui atom hidrogenoid, se poate adopta modelul nuclear al lui Rutherford, care constă dintr-un electron şi un nucleu central, greu, de sarcină Ze şi se rezolvă apoi ecuaţia Schrödinger pentru această funcţie de undă a electronului. Energia potenţială (Coulomb) a electronului este:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{5}$$

unde r este distanţa dintre electron şi nucleu, iar ε_0 este permitivitatea în vid (vezi *Anexa* 3). Prin urmare, ecuaţia Schrödinger pentru sistemul care reuneşte un electron şi un nucleu de masă m_N este

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$$

Indicele inferior al lui ∇^2 indică diferenţierea în funcţie de coordonatele electronice şi nucleare.

La prima vedere, calculul ar părea extrem de dificil, întrucât implică două particule, electronul şi nucleul şi deci, şase coordonate. Cu toate acestea, intuiţia fizică sugerează că ecuaţia Schrödinger ar putea fi separată în două ecuaţii, una pentru mişcarea atomului ca un întreg, şi alta pentru mişcarea relativă a electronului faţă de nucleu. Prima din aceste ecuaţii este deja rezolvată, întrucât corespunde mişcării libere a unei particule de masă m (masa atomului) în spaţiu (§11.3). Ecuaţia pentru mişcarea electronului faţă de nucleu implică şi cele trei coordonate relative electron-nucleu. Totuşi, întrucât energia potenţială coulombiană este independentă de unghi, se poate aştepta ca şi această ecuaţie să fie separabilă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda de calcul este separarea mişcării relative electron-nucleu de mişcarea atomului ca un întreg. Apoi, se separă mişcarea relativă electron-nucleu într-o parte radială şi alta unghiulară. Se va arăta că pentru ultimul sistem tridimensional sunt necesare *trei* numere cuantice. Două numere cuantice, l şi m_l, au fost deja întâlnite la tratarea momentului unghiular al unei particule în jurul unui punct central; al treilea număr cuantic n provine din condiţiile la limită asociate cu mişcarea radială a electronului.

Separarea mişcării interne

Mişcarea relativă a electronului faţă de nucleu poate fi separată de mişcarea atomului ca un întreg printr-o serie de etape directe, descrise în *Anexa* 10. Ecuaţia Schrödinger obţinută pentru mişcarea internă a electronului faţă de nucleu este:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \tag{6}$$

În această ecuaţie, V este energia potenţială coulombiană dată de ecuaţia 5, iar μ este **masa redusă**:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \tag{7}$$

Masa redusă este foarte apropiată de masa electronului, întrucât m_N, masa nucleului, este mult mai mare decât masa unui electron, iar termenul al doilea din partea dreaptă a ecuaţiei 7 este foarte mic. Cu excepţia calculelor foarte precise, masa redusă poate fi înlocuită cu m_e.

Etapa următoare constă în separarea părţii unghiulare a funcţiei de undă de partea sa radială. Pentru aceasta, se scrie:

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$$

şi se încearcă separarea ecuaţiei Schrödinger în două ecuaţii, una pentru R şi alta pentru Y. Detalii de calcul se dau în *Anexa* 11. Ecuaţia pentru partea unghiulară a funcţiei de undă este identică cu ecuaţia Schrödinger pentru o particulă în mişcare liberă în jurul unui punct central şi a fost prezentată în §12.7. Soluţiile sunt armonice sferice (tabelul 12.3) şi sunt caracterizate prin numerele cuantice l şi m_l; le vom examina pe scurt, mai în detaliu.

Ecuaţia de undă radială

Partea nouă de calcul este **ecuaţia de undă radială**, de forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\Pi}{dr^2} + V_{ef}\Pi = E\Pi \tag{8a}$$

Pentru a simplifica forma acestei ecuaţii, s-a notat $\Pi = rR$ şi s-a introdus **energia potenţială efectivă** a particulei:

$$V_{ef} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \tag{8b}$$

Ecuaţia de undă radială descrie mişcarea unei particule de masă μ într-o regiune unidimensională, în care energia potenţială este V_{ef}.

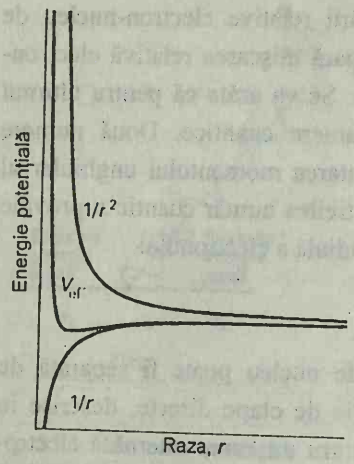


Fig. 13.4. Energia potenţială efectivă a unui electron în atomul de hidrogen. Când acesta are momentul unghiular zero, potenţialul efectiv este energia potenţială coulombiană. Când electronul are un moment unghiular, efectul centrifugal conduce la o contribuţie pozitivă foarte mare în apropiere de nucleu. Se poate aştepta ca funcţiile de undă cu $l = 0$ şi $l \neq 0$ să fie foarte diferite în apropierea nucleului.

Se pot anticipa unele trăsături ale formei funcţiilor de undă radiale, prin analizarea formei energiei potenţiale efective. Primul termen din ecuaţia 8b este energia potenţială coulombiană a electronului în câmpul nucleului. Al doilea termen provine din forţa centrifugă, care decurge din momentul unghiular al electronului în jurul nucleului. Pentru $l = 0$, electronul nu are moment unghiular, iar energia potenţială efectivă este pur coulombiană şi de atracţie la toate razele (Fig. 13.4). Pentru $l \neq 0$, termenul energiei centrifuge aduce o contribuţie pozitivă la energia potenţială efectivă. Când electronul este apropiat de nucleu (r mic), acest termen repulsiv predomină faţă de componenta coulombiană atractivă, iar efectul net rezultat este o repulsie puternică a electronului de nucleu. Cele două energii potenţiale efective, una pentru $l = 0$ şi cealaltă pentru $l \neq 0$, sunt calitativ foarte diferite în apropierea nucleului; cu toate acestea, ele sunt similare la distanţe mari, întrucât contribuţia energiei centrifuge tinde mai repede la zero decât contribuţia coulombiană. Prin urmare, este de aşteptat ca soluţiile cu $l = 0$ şi $l \neq 0$ să fie destul de diferite în apropierea nucleului şi asemănătoare la distanţă de acesta.

Tabel 13.1. Funcţiile de undă radiale ale atomilor hidrogenoizi*.

Orbitalul	n	l	$R_{n,l}$
$1s$	1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}}$
$2s$	2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(2-\rho)e^{-\frac{\rho}{2}}$
$2p$	2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho e^{-\frac{\rho}{2}}$
$3s$	3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\frac{\rho}{2}}$
$3p$	3	1	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(4-\rho)\rho e^{-\frac{\rho}{2}}$
$3d$	3	2	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}$

*Funcţia de undă completă este $\psi = RY$, unde Y este dat în tabelul 12.3. În tabel, $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$.

Nu vom trece prin toate etapele de calcul ale ecuaţiei de undă radiale. Este suficient să ştim că soluţiile permise se pot găsi numai pentru valori întregi ale unui număr cuantic n. Ecuaţia de undă radială depinde de l, iar funcţiile de undă radiale, care depind atât de valorile lui n, cât şi de l, au forma:

R = (polinom în r)×(scădere exponenţială în r)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste funcţii se scriu cel mai simplu cu ajutorul variabilei adimensionale ρ:

$$\rho = \frac{2Z}{n} \times \frac{r}{a_0}, \text{ unde } a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \tag{9}$$

Mărimea a_0 se numeşte **rază Bohr** şi are valoarea 52,9 pm; aceeaşi mărime apare în modelul Bohr anterior al atomului de hidrogen ca raza orbitei cu energie minimă. În particular, funcţiile de undă radiale pentru un electron cu numerele cuantice n şi l sunt:

$$R_{n,l} = N_{n,l}\rho^l L_{n,l}(\rho)e^{\frac{-\rho}{2}} \tag{10}$$

unde $L(\rho)$ este un polinom în ρ, iar $N_{n,l}$ este o constantă de normare. Un exemplu de astfel de polinoame (aceste polinoame se numesc *polinoame Laguerre asociate*) este acela cu $a = 3$ şi $l = 0$, conducând la

$$L_{3,0} = 6 - 6\rho + \rho^2$$

Primele polinoame se dau în tabelul 13.1, iar forma funcţiei de undă radiale este ilustrată în Fig. 13.5. Se constată că, întrucât R este proporţional cu ρ^l, toate funcţiile de undă radiale sunt zero la nucleu, în afară de $l = 0$.

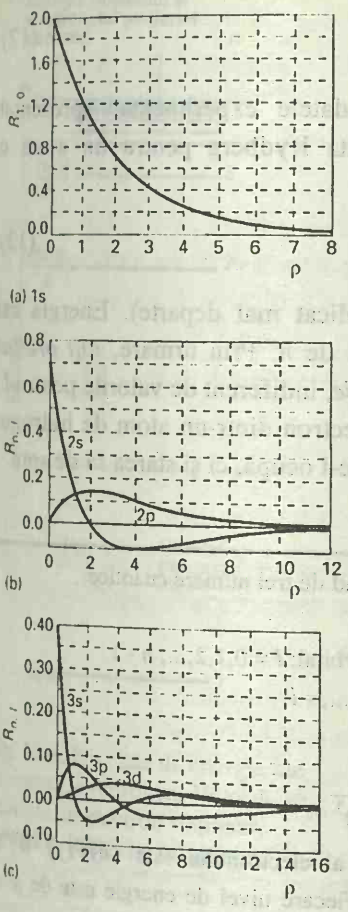


Fig. 13.5. (a-c) Funcţiile de undă radiale ale primelor câteva stări ale atomului de hidrogen şi (a^2-c^2, vezi pagina următoare) densităţile de probabilitate. Se constată că orbitalii s au o valoare finită, diferită de zero la nucleu.

13.2. Orbitalii atomici şi energiile lor

Funcţiile de undă ale atomilor hidrogenoizi sunt exemple de **orbitali atomici**, denumirea exprimând ceva mai puţin definit decât "orbita" din mecanica clasică. În general, un **orbital** este o funcţie de undă monoelectronică, iar un orbital atomic este o funcţie de undă monoelectronică ce descrie distribuţia unui electron într-un atom. Toţi orbitalii atomici hidrogenoizi au forma:

$$\psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}Y_{l,m} \tag{11}$$

unde R este una din funcţiile din tabelul13.1, iar Y este una din armonicele sferice trecute în tabelul 12.3.

Numere cuantice

Fiecare orbital atomic hidrogenoid este definit prin trei numere cuantice (tabelul 13.2), n, l şi m_l. Dacă un electron este descris prin una din aceste funcţii de undă, se spune că el **ocupă** acel orbital. Astfel, un electron descris prin funcţia de undă $\psi_{1,0,0}$ se spune că ocupă orbitalul cu $n = 1$, $l = 0$ şi $m_l = 0$.

Două numere cuantice, l şi m_l, provin din soluţiile unghiulare şi indică momentul unghiular al electronului în jurul nucleului:

Un electron dintr-un orbital cu numărul cuantic l are un moment unghiular de mărime $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$, cu

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1.$$

Un electron dintr-un orbital cu numărul cuantic m_l are componenta z a momentului unghiular $m_l\hbar$, cu

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l.$$

Cel de-al treilea număr cuantic n se numeşte **număr cuantic principal**. El poate lua valorile: $n = 1, 2, 3, \ldots$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

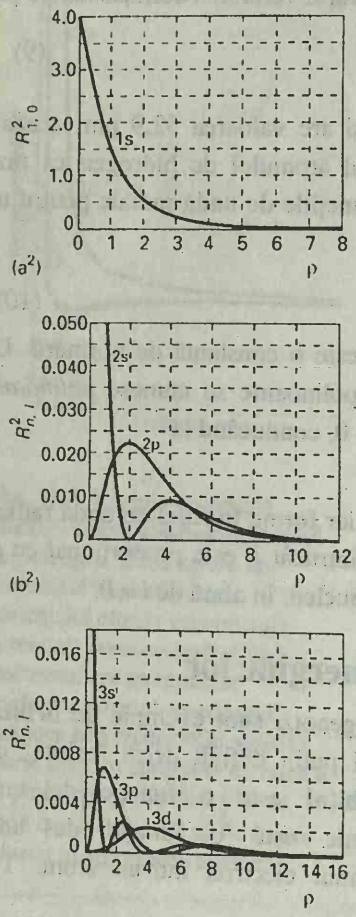


Fig. 13.5. (Continuare)

şi determină valoarea energiei prin expresia:

$$E_n = -\frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \times \frac{1}{n^2} \qquad (12)$$

Acest rezultat este compatibil cu datele experimentale prezentate anterior, conform ecuaţiei 2, cu constanta Rydberg pentru un atom cu numărul atomic Z, dată de

$$hc\mathcal{R} - \frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \qquad (13)$$

(semnul minus din ecuaţia 12 va fi explicat mai departe). Energia este independentă de l şi m_l şi depinde numai de n. Prin urmare, *toţi orbitalii corespunzători unui n dat au aceeaşi energie*, indiferent de valorile pentru l şi m_l. Pentru a defini complet starea unui electron dintr-un atom de hidrogen, trebuie specificat nu numai orbitalul pe care-l ocupă, ci şi starea sa de spin.

Tabel 13.2. Atomii hidrogenoizi

Funcţiile de undă ale atomilor hidrogenizi depind de trei numere cuantice:

Număr cuantic principal: $n = 1,2,3,...$

Număr cuantic al momentului unghiular orbital: $l = 0,1,2,..., n - 1$

Număr cuantic magnetic: $m_l = l, l - 1, l - 2,..., - l$

Energia depinde de n prin:

$$E_n = -\frac{hc\mathcal{R}}{n^2} \qquad hc\mathcal{R} = \frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0\hbar^2}$$

Mărimea momentului unghiular orbital al electronului este $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$, iar componenta sa pe o axă arbitrară este $m_l\hbar$. Fiecare nivel de energie este de n^2 ori degenerat.

Funcţiile de undă sunt produse ale componentelor radiale şi unghiulare:

$\psi = R(r)Y(\theta,\phi)$

Funcţiile de undă unghiulare Y sunt armonice sferice (tabel 12.3), iar funcţiile de undă radiale R sunt polinoame Laguerre asociate, normalizate (tabel 13.1).

Regulile de selecţie pentru spectroscopie sunt:

Δn fără restricţii, $\Delta l = n \pm 1$

În §12.8, s-a arătat că un electron posedă un moment unghiular intrinsec, descris prin două numere cuantice s şi m_s (similar cu l şi m_l). Valoarea lui s este stabilită la 1/2 pentru un electron, dar m_s poate fi +1/2 sau −1/2 şi, pentru a preciza starea electronului dintr-un atom de hidrogen, trebuie specificat care dintre aceste valori îl descrie. Rezultă că, pentru a specifica starea electronului într-un atom de hidrogen, trebuie precizate patru numere cuantice:

- n, care determină energia electronului.
- l, care determină mărimea momentului unghiular orbital al electronului.
- m_l, care specifică orientarea momentului unghiular al electronului.
- m_s, care specifică orientarea momentului unghiular de spin al electronului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

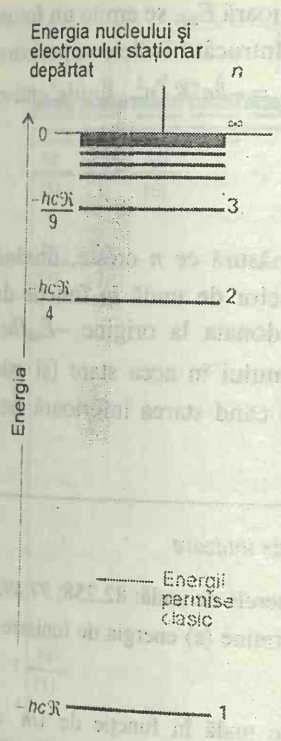


Fig. 13.6. Nivelele de energie ale atomului de hidrogen. Valorile se referă la un electron staţionar, separat la infinit de un proton.

Nivele de energie

Nivelele de energie prevăzute de ecuaţia 12 sunt prezentate în Fig. 13.6. Distanţa dintre nivelele alăturate este proporţională cu Z^2, deci nivelele de energie din He^+ sunt de patru ori mai depărtate decât în H. Toate energiile date de ecuaţia 12 sunt negative. Ele se referă la **stări liante** ale atomului, în care energia atomului este mai mică decât energia nucleului şi a electronului relativ staţionar, separaţi la infinit (care corespunde energiei zero). Există şi soluţii ale ecuaţiei Schrödinger cu energii pozitive. Aceste soluţii corespund **stărilor neliante** ale electronului, stări pe care este ridicat un electron când este expulzat din atom printr-o ciocnire de energie înaltă sau de un foton. Energiile unui electron nelegat nu sunt cuantificate şi formează **stările continue** ale atomului.

Pentru hidrogen, $Z = 1$, energiile stărilor liante sunt date de:

$$E_n = -\frac{hc\mathcal{R}_H}{n^2} \text{ cu } hc\mathcal{R}_H = \frac{\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \qquad (14)$$

Spectrul de emisie al hidrogenului atomic poate fi acum explicat presupunând că un electron suferă o tranziţie de la o stare cu numărul cuantic principal n_2 (şi energia $-hc\mathcal{R}_H/n_2^2$) spre una cu numărul cuantic n_1 (şi energia $-hc\mathcal{R}_H/n_1^2$). Atunci, el emite diferenţa de energie sub forma unui foton de energie $h\nu$ şi frecvenţa ν, astfel că:

$$h\nu = \frac{hc\mathcal{R}_H}{n_1^2} - \frac{hc\mathcal{R}_H}{n_2^2}$$

Dacă se împarte această expresie cu hc, se obţine exact expresia determinată experimental, ec. 1. În plus, prin înlocuirea valorilor constantelor fundamentale în expresia pentru $\mathcal{R}_H$, se obţine o concordanţă aproape perfectă cu valoarea experimentală a constantei Rydberg. Singurele diferenţe provin din neglijarea corecţiilor relativiste, care nu sunt luate în considerare de ecuaţia Schrödinger nerelativistă.

Energii de ionizare

Să revenim acum la valorile energiilor atomice la scară mai mare. **Energia de ionizare** I a unui element este energia minimă necesară pentru îndepărtarea unui electron din **starea fundamentală**, starea de energie minimă, a unuia din atomii săi. Starea fundamentală a hidrogenului este starea cu $n = 1$, care are energia:

$$E_1 = -hc\mathcal{R}_H$$

Atomul este ionizat când electronul a fost excitat pe nivelul corespunzând la $n = \infty$ (vezi Fig. 13.6). Prin urmare, energia necesară este:

$$I = hc\mathcal{R}_H = 2{,}179\times10^{-18}\ \text{J}$$

care corespunde la 13,60 eV.

Determinarea spectrală a energiilor de ionizare depinde de determinarea **limitei seriei**, numărul de undă la care se încheie seria şi devine continuă. Dacă starea superioară este situată la o energie E_{sup}, atunci, când atomul

BCU IAŞI / CENTRUL DE CARTE

efectuează o tranziţie către o stare cu energie inferioară E_{inf}, se emite un foton cu numărul de undă $\tilde{\nu}$, unde $hc\tilde{\nu} = E_{sup} - E_{inf}$. Întrucât nivelele superioare de energie sunt date de o expresie de forma $E_{sup} = -hc\mathcal{R}/n^2$, liniile emise vor avea loc la:

$$\tilde{\nu} = -\frac{\mathcal{R}}{n^2} - \frac{E_{inf}}{hc}$$

Distanţa dintre liniile succesive scade pe măsură ce n creşte, tinzând către convergenţă. În plus, reprezentarea numerelor de undă în funcţie de $1/n^2$ conduce la o dreaptă cu panta $-\mathcal{R}$ şi ordonata la origine $-E_{inf}/hc$. Valoarea $-E_{inf}$ este energia de ionizare a atomului în acea stare (şi este energia de ionizare a stării fundamentale, atunci când starea inferioară este chiar starea fundamentală).

Exemplul 13.2. *Măsurarea spectroscopică a energiei de ionizare*

Spectrul hidrogenului atomic prezintă linii la numerele de undă: 82.258; 97.492; 102.824; 105.292; 106.632; 107.440 cm^{-1}. Să se determine (a) energia de ionizare a stărilor inferioare, (b) valoarea constantei Rydberg.

Metoda. Trebuie să reprezentăm grafic numărul de undă în funcţie de $1/n^2$ cu $n = 2,3,...$ (această alegere pentru n presupune că starea inferioară este $n = 1$; dacă nu se obţine o dreaptă, se încearcă $n = 2,3,...$ etc.). Conform ecuaţiei de mai sus, intersecţia pe ordonată la $1/n^2 = 0$ este E_{inf}/hc sau $-I/hc$, iar panta este $-\mathcal{R}_H$. Să se prelucreze datele pe calculator, folosind metoda celor mai mici pătrate, pentru a ajunge la un rezultat care să reflecte precizia datelor.

Rezolvare. În Fig. 13.7 sunt reprezentate numerele de undă în funcţie de $1/n^2$. Ordonata la origine (prin metoda celor mai mici pătrate) este situată la 109677 cm^{-1} şi, deci, energia de ionizare se obţine înmulţind acest număr cu $-hc$, adică $2{,}1788\times10^{-18}$ J ($1312{,}1$ kJ mol^{-1}). În acest caz, panta are aceeaşi valoare numerică şi deci $\mathcal{R}_H = 109677$ cm^{-1}.

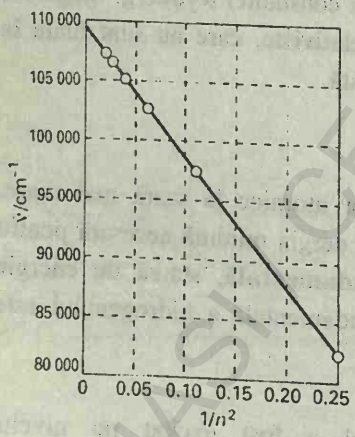


Fig 13.7. Reprezentarea datelor din exemplul 13.2, folosită pentru determinarea energiei de ionizare a unui atom (în acest caz, H).

Comentariu. Un procedeu similar de extrapolare poate fi folosit şi pentru atomi nehidrogenoizi, întrucât, chiar dacă energiile lor, în general, nu sunt date de o ecuaţie de tipul ecuaţiei 14, energia unui electron într-o stare excitată are aceeaşi formă, mai ales pentru valori mari ale lui n. Când n este mare, electronul excitat este atât de departe de ceilalţi electroni prezenţi în atom, încât aceştia se prezintă ca o colecţie punctuală cu sarcină negativă la nucleu, care reduce aparent numărul atomic de la Z la 1.

Exerciţiul E13.2. Spectrul deuteriului atomic prezintă linii la următoarele numere de undă: 15.238; 20.571; 23.039; 24.380 cm^{-1}. Să se determine (a) energia de ionizare a stării inferioare, (b) energia de ionizare a stării fundamentale, (c) masa deuteriului (exprimând constanta Rydberg prin masa redusă a electronului şi deuteriului şi explicitând masa deuteriului).

[(a) 328,1 kJ mol^{-1}, (b) 1312,4 kJ mol^{-1}, (c) $3{,}4\times10^{-27}$ kg]

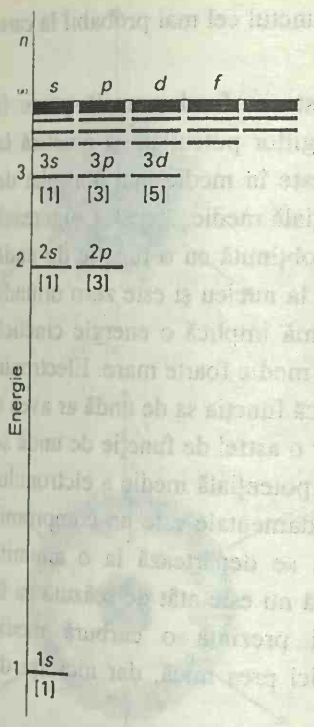


Fig. 13.8. Nivelele de energie ale atomului de hidrogen, indicând subnivele şi (în paranteze pătrate) numărul de orbitali în fiecare subnivel. Toţi orbitalii unui inel dat au aceeaşi energie în atomii hidrogenizi.

	Numărul orbitalilor					
l:	0	1	2	3	4	Total
n	s	p	d	f	g	
1	1					1
2	1	3				4
3	1	3	5			9
4	1	3	5	7		16
5	1	3	5	7	9	25

Nivele şi subnivele

Toţi orbitalii cu aceeaşi valoare a lui n formează un singur **nivel** (înveliş) al atomului. Într-un atom hidrogenoid, toţi orbitalii cu un anumit n, care deci aparţin aceluiaşi nivel, au aceeaşi energie. Diferitele nivele succesive se redau în mod obişnuit prin literele:

$n =$ 1 2 3 4 ...
K L M N ...

Astfel, toţi orbitalii nivelului cu $n = 2$ formează nivelul L al atomului.

Orbitalii cu aceeaşi valoare a lui n, dar valori diferite ale lui l, formează **subnivele** ale unui nivel dat. Aceste subnivele, în general, se notează cu literele s, p, ... folosind următoarea corespondenţă:

$l =$ 0 1 2 3 4 ...
s p d f g ...

(literele urmează apoi în ordine alfabetică, cu omisia lui j). Astfel, subnivelul cu $l = 1$ al nivelului cu $n = 2$ se numeşte **subnivelul 2*p***, iar cei trei orbitali ai săi (corespunzând la $m_l = +1$, 0 şi -1, respectiv) se numesc **orbitali 2*p***. Fig. 13.8 este o versiune a Fig. 13.6 care indică explicit subnivelele. Un electron care ocupă unul din orbitalii $2p$ se numeşte **electron 2*p***. Întrucât l poate lua valori între 0 şi $n - 1$, deci în total n valori, rezultă că există n subnivele într-un nivel cu numărul cuantic principal n. Astfel, când $n = 1$, există un singur subnivel, acela cu $l = 0$. Când $n = 2$, există două subnivele, subnivelul $2s$ (cu $l = 0$) şi subnivelul $2p$ (cu $l = 1$).

Când $n = 1$, există un singur subnivel, acela cu $l = 0$, care conţine un singur orbital, cu $m_l = 0$ (singura valoare permisă a lui m_l). Când $n = 2$, există patru orbitali, unul în subnivelul s cu $l = 0$ şi $m_l = 0$ şi trei în subnivelul $l = 1$, cu $m_l = +1$, 0 şi -1. Când $n = 3$, există nouă orbitali (unul cu $l = 0$, trei cu $l = 1$ şi cinci cu $l = 2$). Aşezarea orbitalilor în subnivele este redată în tabelul alăturat. În general, numărul de orbitali dintr-un nivel cu numărul cuantic principal n este n^2, deci într-un atom hidrogenoid fiecare nivel este n^2 degenerat.

Orbitalii s

Starea fundamentală a unui atom este starea de energie minimă, în care electronul este cel mai strâns legat de nucleu. Orbitalul ocupat în stare fundamentală este acela cu $n = 1$ (şi prin urmare, în mod necesar cu $l = 0$ şi $m_l = 0$, singurele valori posibile ale acestor numere cuantice când $n = 1$). Din tabelele 13.1 şi 12.3 se poate scrie (pentru $Z = 1$):

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \qquad (15)$$

Întrucât această funcţie de undă este independentă de unghi, ea are aceeaşi valoare în toate punctele de rază constantă; adică orbitalul $1s$ are **simetrie sferică**. Funcţia de undă scade exponenţial de la o valoare maximă

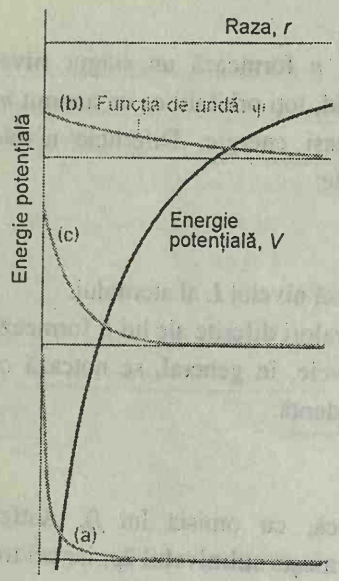


Fig. 13.9. Bilanţul energiilor cinetică şi potenţială, care explică structura stării fundamentale a hidrogenului (şi atomilor similari). (a) Orbitalul cu o curbură pronunţată, dar localizat, are o energie cinetică mare şi enegie potenţială medie mică; (b) energia cinetică este mică, dar energia potenţială nu este prea favorabilă; (c) compromis între energia cinetică medie şi energia potenţială relativ favorabilă.

de $(1/\pi a_0^3)^{1/2}$ la nucleu (la $r = 0$). Rezultă că punctul cel mai probabil la care se va găsi electronul este chiar la nucleu.

Forma generală a funcţiei de undă în starea fundamentală poate fi înţeleasă prin considerarea contribuţiilor energiilor potenţială şi cinetică la energia totală a atomului. Cu cât electronul este în medie mai apropiat de nucleu, cu atât este mai mică energia sa potenţială medie. Aceasta sugerează că energia potenţială minimă ar trebui să fie obţinută cu o funcţie de undă puternic ascuţită, care are o amplitudine mare la nucleu şi este zero oriunde în altă parte (Fig. 13.9a). Totuşi, această formă implică o energie cinetică mare, întrucât o astfel de funcţie are o curbură medie foarte mare. Electronul ar avea o enegie cinetică foarte mică numai dacă funcţia sa de undă ar avea o curbură medie foarte scăzută (Fig. 13.9b). Dar o astfel de funcţie de undă se întinde la distanţe mari de nucleu, iar energia potenţială medie a elctronului va fi mare. Funcţia de undă reală a stării fundamentale este un compromis (Fig. 13.9 c) între aceste două extreme: ea se depărtează la o anumită distanţă de nucleu (aşa încât energia potenţială nu este atât de scăzută ca în primul exemplu, dar nici foarte mare) şi prezintă o curbură medie intermediară (ca energia cinetică să nu fie nici prea mică, dar nici aşa de mare ca în primul exemplu).

Una din modalităţile de a descrie densitatea de probabilitate a electronului este reprezentarea lui ψ^2 prin densitatea haşurării (Fig. 13.10). Un procedeu mai simplu este să se indice suprafaţa limită, a cărei formă cuprinde circa 90% din probabilitatea de a găsi electronul. Pentru orbitalul 1*s*, suprafaţa limită este o sferă (Fig. 13.11).

Toţi orbitalii *s* au simetrie sferică, dar diferă prin numărul de noduri radiale, puncte la care funcţia de undă radială trece prin zero. De exemplu, orbitalul 2*s* are noduri radiale acolo unde polinomul $L_{2,0}$ este egal cu zero:

$$L_{2,0} = 2 - \rho = 0 \quad \text{la } \rho = 2, \quad \text{ceea ce implică} \quad r = 2a_0$$

Deci, orbitalul 2*s* are un nod radial la 2 a_0 (vezi Fig. 13.5b). Similar, orbitalii 3*s* au două noduri, care se găsesc rezolvând ecuaţia:

$$L_{3,0} = 6 - 6\rho + \rho^2 = 0 \quad \text{cu } r = \frac{3}{2}\rho a_0$$

Unul din nodurile radiale este la 1,90 a_0, iar celălalt este la 7,10 a_0 (vezi Fig. 13.5c).

Energiile orbitalilor *s* cresc (electronul devine mai puţin legat) pe măsură ce *n* creşte pentru că distanţa medie a electronului faţă de nucleu creşte.

Exemplul 13.3. *Calcularea razei medii a unui orbital*

Să se folosească orbitalii hidrogenoizi pentru a calcula raza medie a unui orbital 1*s*.

Metoda. Valoarea medie este dată de integrala:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

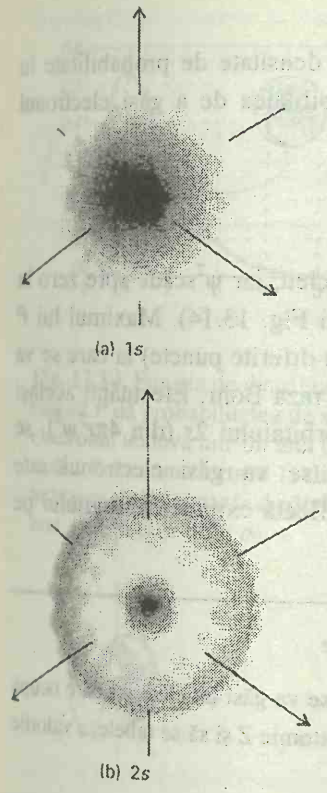


Fig. 13.10. Reprezentări ale orbitalilor atomici hidrogenoizi (a) 1*s* şi (b) 2*s* în funcţie de densităţile lor electronice (reprezentate prin densitatea umbrelor).

$$\langle r\rangle = \int r\psi^2 d\tau$$

Prin urmare, trebuie să evaluăm integrala, folosind funcţiile de undă date în tabelul 13.1 şi $d\tau = r^2 dr \sin\theta\, d\theta\, d\phi$. Integrala cerută este dată în exemplul 11.6.

Rezolvare. Integrarea părţii unghiulare dă 1 în fiecare caz (pentru că armonicele sferice sunt normalizate). Rezultă că:

$$\langle r\rangle = \int_0^\infty rR^2 \times r^2 dr$$

Pentru un orbital 1*s*:

$$R = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Deci:

$$\langle r\rangle = \frac{4}{a_0^3}\int_0^\infty r^3 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr = \frac{3}{2}a_0$$

Comentariu. Expresia generală pentru raza medie a unui orbital cu numerele cuantice l şi n este:

$$\langle r\rangle_{n,l} = n^2\left\{1+\frac{1}{2}\left(1-\frac{l(l+1)}{n^2}\right)\right\}\times\frac{a_0}{Z}$$

Variaţia cu n şi l este arătată în Fig. 13.12. Notăm că, pentru un număr cuantic principal dat, raza medie *scade* cu creşterea lui l.

Exerciţiul E13.3. Să se evalueze raza medie a unui orbital 3*s* prin integrare şi a unui orbital 3*p* folosind formula generală. [27 $a_0/2$; 25 $a_0/2$]

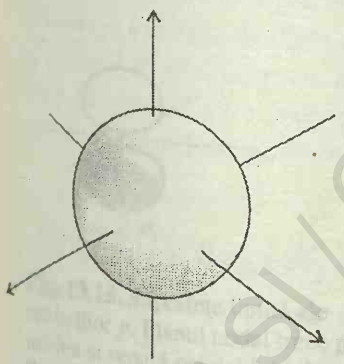


Fig. 13.11. Suprafaţa frontierei unui orbital *s*, în interiorul căreia există o probabilitate de 90% de a găsi electronul.

Funcţii de distribuţie radială

Funcţia de undă indică, prin valoarea lui ψ^2, probabilitatea de a găsi un electron în orice regiune. Se poate imagina o sondă cu un volum $d\tau$ şi sensibilă la electroni, care se poate roti în apropierea nucleului unui atom de hidrogen. Întrucât densitatea de probabilitate în starea fundamentală a atomului este:

$$\psi^2 \propto e^{\frac{-2r}{a_0}}$$

citirea de la detector scade exponenţial pe măsură ce sonda se deplasează în lungul unei raze (Fig. 13.13), dar este constantă dacă proba se învârteşte pe un cerc de rază constantă.

Considerăm acum probabilitatea de a găsi electronul undeva pe un înveliş sferic de grosime dr la o rază r. Volumul sensibil al sondei este acum volumul învelişului (Fig. 13.14), care este $4\pi r^2 dr$. Probabilitatea de a găsi electronul între suprafaţa interioară şi aceea exterioară a învelişului este densitatea de probabilitate la raza r, înmulţită cu volumul sondei:

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

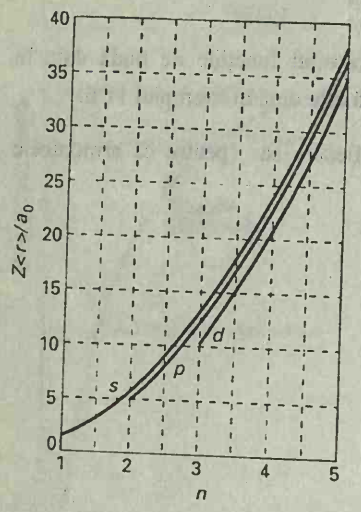


Fig. 13.12. Variaţia razei medii a unui atom hidrogenoid cu numărul cuantic principal şi numărul cuantic al momentului unghiular orbital. Deşi dependenţa este indicată prin curbe continue, numai valorile întregi ale lui n au semnificaţie fizică. Notăm că raza medie variază în ordinea $d < p < s$ pentru o valoare dată a lui n (pe o linie verticală).

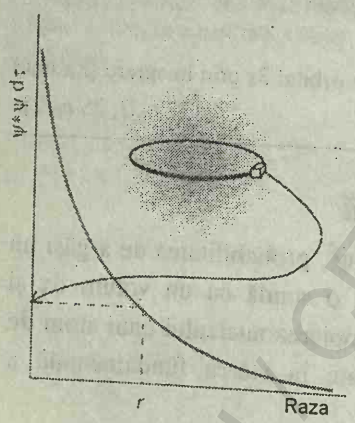


Fig. 13.13. Un detector de volum constant, sensibil la electroni, va arăta valoarea cea mai mare la nucleu şi valori mai mici in rest. Oriunde pe un cerc de rază dată, va indica aceeaşi valoare: orbitalul s are simetrie sferică.

$$\psi^2 \times 4\pi r^2 dr = P dr, \qquad \text{cu} \quad P = 4\pi r^2 \psi^2$$

Funcţia de distribuţie radială P este o densitate de probabilitate în sensul că, prin înmulţire cu dr, ea dă probabilitatea de a găsi electronul undeva într-un inel de grosime dr la o rază r.

Pentru un orbital 1s:

$$P \propto r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}}$$

Întrucât r^2 creşte cu raza, de la zero la nucleu, iar ψ^2scade spre zero la infinit, P este zero la o rază intermediară (vezi Fig. 13.14). Maximul lui P marchează **raza cea mai probabilă** (diferită in diferite puncte) la care se va găsi şi, pentru un orbital 1s, are loc la $r = a_0$, raza Bohr. Efectuând acelaşi calcul pentru funcţia de distribuţie radială a orbitalului 2s (din $4\pi r^2\psi^2$), se găseşte că raza cea mai probabilă la care se va găsi electronul este $5{,}2a_0 = 275$ pm. Această valoare mai mare reflectă extinderea atomului pe măsură ce energia sa creşte.

Exemplul 13.4. *Calcularea razei celei mai probabile*

Să se calculeze raza cea mai probabilă la care se va găsi un electron care ocupă un orbital 1 s al unui atom hidrogenoid cu numărul atomic Z şi să se tabeleze valorile pentru speciile monoelectronice de la H la Ne^{9+}.

Metoda. Se poate găsi raza la care funcţia de distribuţie radială a orbitalului hidrogenoid 1s are o valoare maximă, rezolvând dP/dr = 0.

Rezolvare. Funcţia de distribuţie radială este:

$$P = 4\pi r^2\psi^2 = 4\pi r^2 \times \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \times r^2 e^{-\frac{2rZ}{a_0}}$$

Rezultă atunci că:

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3}\left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right) e^{\frac{-2Zr}{a_0}} = 0 \quad \text{la} \quad r = r^*$$

Prin urmare:

$$r^* = \frac{a_0}{Z}$$

Atunci, punând $a_0 = 52{,}9$ pm, se obţine:

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
r^*/pm	52,9	26,5	17,6	13,2	10,6	8,82	7,56	6,61	5,88	5,29

Comentariu. Se observă că orbitalul 1s este atras spre nucleu pe măsură ce sarcina nucleară creşte. La uraniu, raza cea mai probabilă este de numai 0,58 pm, aproape de 100 de ori mai apropiat decât pentru hidrogen. (Pe o scară cu r^* = 10 cm, pentru H, r^* = 1 mm pentru U.) Electronul este atunci supus la acceleraţii puternice, iar efectele relativiste sunt semnificative.

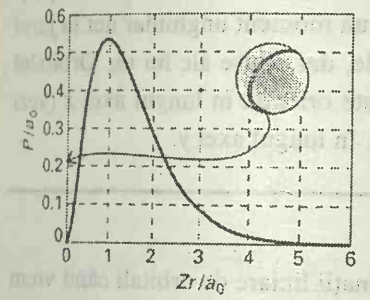


Fig. 13.14. Funcţia de distribuţie radială P dă probabilitatea de a găsi electronul undeva într-un inel de rază r. Pentru un electron $1s$ din hidrogen, ea este maximă când r este egal cu raza Bohr a_0.

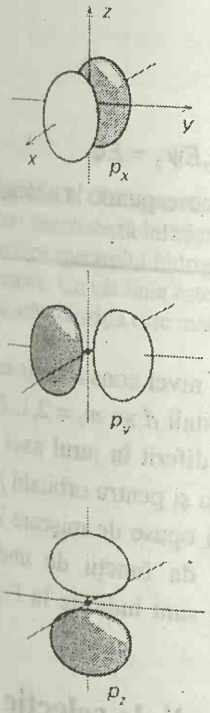


Fig. 13.15. Suprafeţe limită ale orbitalilor p. Planul nodal trece prin nucleu şi separă cei doi lobi din fiecare orbital. Zonele în nuanţe deschise şi închise redau regiuni de semn opus ale funcţiei de undă.

Exerciţiul E13.4. Să se găsească distanţa cea mai probabilă de nucleu a unui electron $2s$ într-un atom hidrogenoid. $[(3+\sqrt{5})a_0/Z]$

Orbitalii p

Un electron p are momentul unghiular nenul (de fapt, momentul său este $2^{1/2}\hbar$). Acest moment are un efect decisiv asupra formei funcţiei de undă în apropierea nucleului, întrucât orbitalii p au amplitudinea zero la $r = 0$. Clasic, această diferenţă faţă de orbitalii s poate fi înţeleasă prin efectul centrifugal al momentului unghiular, care tinde să arunce electronii departe de nucleu. Acest lucru este de aşteptat şi din forma energiei potenţiale efective arătate în Fig. 13.4, care creşte la infinit pe măsură ce $r \to 0$ şi exclude funcţia de undă de la nucleu. Acelaşi efect centrifugal apare în toţi orbitalii cu $l > 0$ (cum sunt orbitalii d şi f). După cum s-a remarcat anterior, toţi orbitalii cu $l > 0$ au amplitudinea zero la nucleu şi, în consecinţă, probabilitatea de a găsi electronul acolo este zero.

Cei trei orbitali $2p$ se disting prin cele trei valori diferite pe care le poate lua m_l când $l = 0$. Întrucât numărul cuantic m_l indică momentul unghiular în jurul unei axe, aceste valori diferite ale lui m_l desemnează orbitali în care electronul are momente unghiulare orientate diferit faţă de o axă arbitrară z, dar de aceeaşi mărime (întrucât l este acelaşi pentru toate trei). Orbitalul cu $m_l = 0$, de exemplu, are momentul unghiular zero în jurul azei z. Variaţia sa unghiulară este proporţională cu $\cos\theta$ şi, deci, densitatea de probabilitate, care este proporţională cu $\cos^2\theta$, are valoarea maximă de fiecare parte a nucleului, de-a lungul axei z (la $\theta = 0$ şi 180°). Întrucât în coordonate polare sferice $z = r\cos\theta$, acest orbital se mai poate scrie:

$$p \propto \cos\theta = \frac{z}{r}$$

Acest mod de scriere a orbitalului este originea numelui său de **orbital** p_z: suprafaţa frontierei sale este ilustrată în Fig. 13.15. Funcţia de undă este zero la $\theta = 90°$ (Oriunde în planul xy, când $z = 0$) şi, deci, planul xy este un **plan nodal** al orbitalului.

Orbitalii cu $m_l = \pm 1$ (care sunt proporţionali cu $\sin\theta e^{\pm i\phi}$) au moment unghiular în jurul axei z. După cum s-a arătat (§12.6), funcţiile de undă cu această dependenţă de ϕ corespund unei particule cu momentul unghiular fie în sensul orar, fie invers, în jurul axei z: $e^{+i\phi}$ corespunde rotaţiei în sensul invers acelor de ceas, când privim de sus, iar $e^{-i\phi}$ corespunde rotaţiei în sensul acelor de ceas. Ele au amplitudinea zero la $\theta = 0$ şi 180° (în lungul axei z) şi amplitudinea maximă la 90°, care este în planul xy. Pentru trasarea funcţiilor, de obicei, se aleg combinaţiile liniare reale:

$$e^{i\phi} + e^{-i\phi} \propto \cos\phi \qquad e^{i\phi} - e^{-i\phi} \propto \sin\phi$$

şi, atunci, partea unghiulară a celor două funcţii are forma:

$$p_x \propto \sin\theta\cos\phi \propto \frac{x}{r} \qquad p_y \propto \sin\theta\sin\phi \propto \frac{y}{r}$$

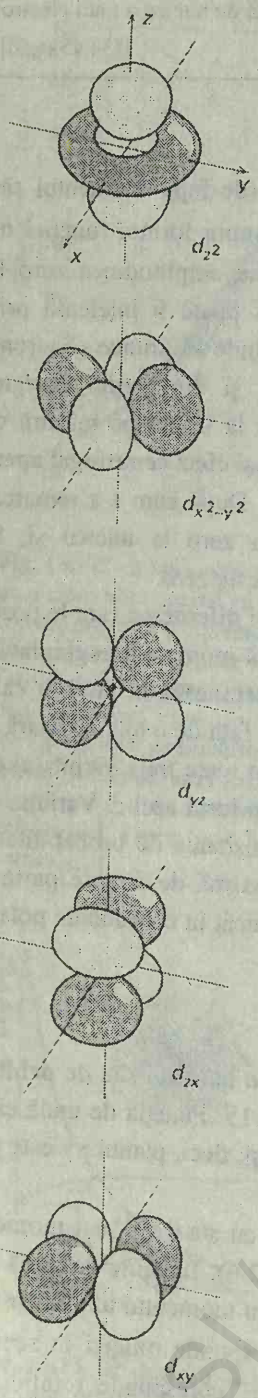


Fig. 13.16. Forma orbitalilor *d*. Două planuri nodale din fiecare orbital se intersectează la nucleu şi se separă patru lobi din fiecare orbital. Zonele cu nuanţe deschise şi închise desemnează regiuni de semn opus ale funcţiei de undă.

Aceste combinaţii liniare ale orbitalilor iniţiali se numesc **orbitali** p_x şi p_y, respectiv. Ele sunt unde staţionare, fără un moment unghiular net în jurul axei *z*, întrucât sunt alcătuite din valori egale, dar opuse ale lui m_l. Orbitalul p_x are aceeaşi formă cu orbitalul p_z, dar este orientat în lungul axei *x* (vezi Fig. 13.15); orbitalul p_y este orientat similar, în lungul axei *y*.

JUSTIFICARE

Se va justifica acum de ce se iau combinaţii liniare de orbitali când vrem să indicăm un anumit punct. Libertatea de a proceda astfel provine din faptul că, ori de câte ori două sau mai multe funcţii de undă au aceeaşi energie, atunci şi orice combinaţie liniară a lor are aceeaşi energie şi constituie o soluţie a ecuaţiei Schrödinger.

Presupunem că ψ_1 şi ψ_2 sunt două soluţii ale ecuaţiei Schrödinger cu energia *E*; atunci, se ştie că:

$H\psi_1 = E\psi_1$ şi $H\psi_2 = E\psi_2$

Considerăm acum combinaţia liniară

$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$

unde c_1 şi c_2 sunt coeficienţi arbitrari. Rezultă atunci că:

$$H\psi = H(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1H\psi_1 + c_2H\psi_2 = c_1E\psi_1 + c_2E\psi_2 = E\psi$$

Prin urmare, şi combinaţia liniară este o soluţie ce corespunde la aceeaşi energie *E*.

Orbitalii d

Când $n = 3$, l poate fi 0, 1 sau 2. Rezultă că acest nivel constă dintr-un orbital 3*s*, trei orbitali 3*p* şi 5 orbitali 3*d*. Cei cinci orbitali *d* au $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ şi corespund la momente unghiulare orientate diferit în jurul axei *z* (dar de aceeaşi mărime, întrucât $l = 2$ în fiecare caz). Ca şi pentru orbitalii *p*, orbitalii *d* cu valori opuse ale lui m_l (şi deci cu sensuri opuse de mişcare în jurul axei *z*) pot fi combinaţi în perechi pentru a da funcţii de undă staţionare, iar suprafeţele limită ale formelor rezultate sunt indicate în Fig. 13.16.

13.3. Tranziţii spectroscopice şi reguli de selecţie

Energiile atomilor hidrogenoizi sunt date de ecuaţiile 12 şi 13. Când electronul suferă o **tranziţie**, o schimbare de stare, de la un orbital cu numerele cuantice n_2, l_2, m_{l2} la un alt orbital (de energie mai joasă) cu numerele cuantice n_1, l_1, m_{l1} el suferă o variaţie de energie ΔE şi eliberează excesul de energie sub forma unui foton al unei radiaţii electromagnetice cu o frecvenţă ν, dată de condiţia de frecvenţă a lui Bohr (ecuaţia 4).

Am fi tentaţi să credem că toate tranziţiile posibile sunt permise şi că spectrul atomului provine din tranziţia electronului din orice orbital iniţial în orice alt orbital. Totuşi, nu se întâmplă aşa, întrucât un foton prezintă un moment unghiular de spin intrinsec corespunzând valorii $s = 1$. Dacă se

generează un foton prin tranziţia unui electron, atunci momentul unghiular al electronului trebuie să varieze astfel încât să compenseze momentul unghiular transportat de foton cu spinul său. Astfel, un electron într-un orbital d cu $l = 2$ nu poate efectua o tranziţie într-un orbital s cu $l = 0$, întrucât fotonul nu poate transporta atâta moment unghiular. În mod analog, electronul s nu poate efectua o tranziţie către un alt orbital s, pentru că, atunci, n-ar mai exista nici o variaţie în momentul unghiular al electronului care să asigure momentul unghiular transportat de foton. Rezultă că numai anumite tranziţii spectroscopice sunt **permise**, în sensul că ele pot avea loc, în timp ce altele sunt **interzise**, adică nu pot avea loc.

O **regulă de selecţie** stabileşte care tranziţii sunt permise. Ele sunt deduse (pentru atomi) prin identificarea tranziţiilor care conservă momentul unghiular când se emite sau se absoarbe un foton. Regulile de selecţie pentru atomii hidrogenoizi sunt:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \tag{16}$$

Numărul cuantic principal n poate varia cu orice cantitate compatibilă cu Δl pentru tranziţie, întrucât nu este direct legat de momentul unghiular.

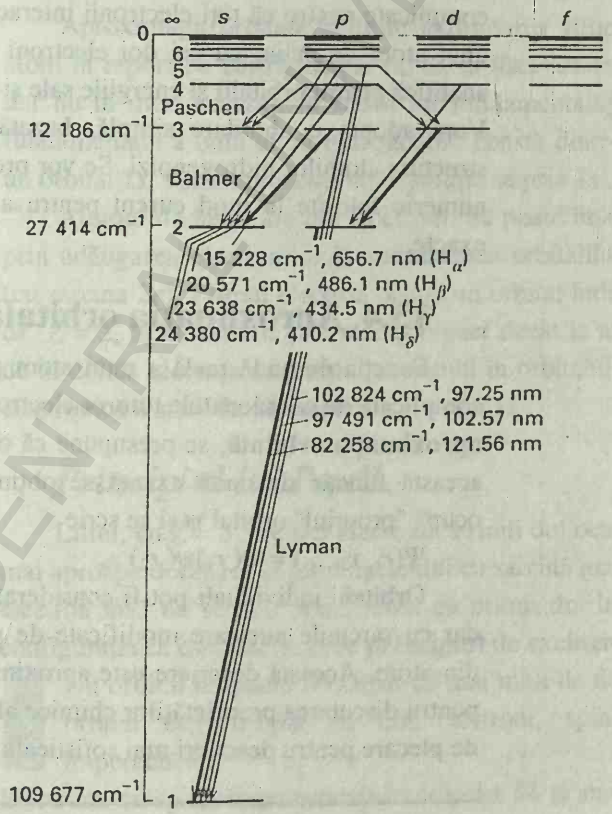


Fig.13.17. O diagramă Grotrian care sintetizează înfăţişarea şi analiza spectrului hidrogenului atomic. Cu cât linia este mai groasă, cu atât tranziţia este mai intensă.

Exemplul 13.5. *Folosirea regulilor de selecţie*

Pe care orbitali poate efectua un electron $4d$ tranziţii radiative?

Metoda. Se identifică mai întâi valoarea lui l şi se aplică apoi regulile de selecţie pentru acest număr cuantic.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezolvare. Întrucât $l = 2$, orbitalul final trebuie să aibă $l = 1$ sau 3. Deci, un electron poate efectua o tranziţie de la un orbital $4d$ la orice orbital np (cu $\Delta m_l = 0$ sau ± 1) şi la orice orbital nf (cu aceeaşi regulă). El nu poate suferi tranziţii la orice alt orbital, de exemplu pe unul din orbitalii ns sau nd, întrucât sunt interzise.

Exerciţiul E13.5. Pe care orbitali poate să efectueze un electron $4s$ tranziţii radiative?

[numai pe orbitali np]

Regulile de selecţie explică structura unei **diagrame Grotrian** (Fig. 13.17), care reuneşte energiile stărilor şi tranziţiile dintre ele. Grosimea liniilor tranziţiilor din diagramă desemnează intensităţile lor relative din spectru. Intensităţile pot fi calculate şi din funcţiile de undă ale celor două stări, dar nu ne vom ocupa aici de acest aspect.

STRUCTURA ATOMILOR POLIELECTRONICI

Ecuaţiile Schrödinger pentru atomii polielectronici sunt extrem de complicate pentru că toţi electronii interacţionează între ei. Chiar şi în cazul unui atom de heliu, cu cei doi electroni ai săi, nu se poate da o expresie analitică pentru orbitalii şi energiile sale şi suntem siliţi să facem aproximaţii. Vom adopta o abordare simplă, bazată pe ceea ce se cunoaşte despre structura atomilor hidrogenoizi. Se vor prezenta apoi unele metode de calcul numeric folosite în mod curent pentru a obţine energii şi funcţii de undă exacte.

13.4. Aproximaţia orbitală

Funcţia de undă reală a unui atom polielectronic este o funcţie foarte complicată de coordonatele tuturor electronilor şi o vom nota $\Psi(r_1, r_2, ...)$. În **aproximaţia orbitală**, se presupune că o primă aproximaţie convenabilă la această funcţie de undă exactă se obţine considerând că fiecare electron ocupă "propriul" orbital ψ şi se scrie :

$$\Psi(r_1, r_2, ...) = \psi(r_1)\psi(r_2) ... \qquad (17)$$

Orbitalii individuali pot fi consideraţi similari cu orbitalii hidrogenoizi, dar cu sarcinile nucleare modificate de prezenţa tuturor celorlalţi electroni din atom. Această descriere este aproximativă, dar constituie un model util pentru discutarea proprietăţilor chimice ale atomilor şi este, totodată, punctul de plecare pentru descrieri mai sofisticate ale structurii atomice.

JUSTIFICARE

Aproximaţia orbitală ar fi exactă dacă n-ar exista interacţiuni între electroni. Pentru a demonstra valabilitatea acestei observaţii, trebuie să considerăm un sistem în care operatorul hamiltonian pentru energie este suma a două contribuţii, una pentru electronul 1 şi cealaltă pentru electronul 2:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$H = H_1 + H_2$

Într-un anumit atom (cum este atomul de heliu), există un termen suplimentar, corespunzător interacţiunii celor doi electroni, dar vom neglija acest termen.Se va arăta că, dacă $\psi(r_1)$ este o *funcţie proprie* a lui H_1 cu energia E_1 şi $\psi(r_2)$ este o funcţie proprie a lui H_2, cu energia E_2, atunci produsul $\Psi(r_1, r_2) = \psi(r_1)\,\psi(r_2)$ este o funcţie proprie a hamiltonianului H. Pentru aceasta, se scrie:

$$H\Psi(r_1,r_2) = (H_1 + H_2)\psi(r_1)\psi(r_2) = \{H_1\psi(r_1)\}\psi(r_2) + \psi(r_1)\{H_2\psi(r_2)\} =$$
$$= \{E_1\psi(r_1)\}\psi(r_2) + \psi(r_1)\{E_2\psi(r_2)\} = (E_1 + E_2)\psi(r_1)\psi(r_2) =$$
$$= E\Psi(r_1,r_2)$$

unde $E = E_1 + E_2$. Acesta era rezultatul pe care trebuia să-l demonstrăm. Cu toate acestea, dacă electronii interacţionează (cum se întâmplă de fapt), atunci demonstraţia este falsă. Prin urmare, această factorizare în funcţii orbitale monoelectronice este doar o tratare aproximativă.

Atomul de heliu

Aproximaţia orbitală permite exprimarea structurii electronice a unui atom în raport cu **configuraţia** sa, adică lista orbitalilor ocupaţi (de obicei, dar nu în mod necesar, în starea lui fundamentală). Astfel, întrucât starea fundamentală a unui atom hidrogenoid constă dintr-un singur electron într-un orbital $1s$, vom reprezenta configuraţia sa prin $1s^1$.

Atomul de heliu are doi electroni. Se poate imagina formarea atomului prin adăugarea electronilor în succesiunea orbitalilor la un nucleu dezgolit (cu sarcina $2e$). Primul electron ocupă un orbital hidrogenoid $1s$; dar, pentru că $Z = 2$, acest orbital este mai compact decât la atomul de hidrogen. Cel de-al doilea electron se uneşte cu primul în orbitalul $1s$ şi, deci configuraţia electronică a stării fundamentale a He este $1s^2$.

Principiul lui Pauli

Litiul, cu $Z = 3$, are trei electroni. Primii doi ocupă orbitalul $1s$, situat şi mai aproape decât He în jurul nucleului cu sarcină mai mare. Cel de-al treilea electron însă nu se mai poate reuni cu primii doi în orbitalul $1s$, deoarece configuraţia sa este interzisă de **principiul de excluziune al lui Pauli**:

> Un orbital nu poate fi ocupat cu mai mult de doi electroni, iar dacă un orbital este ocupat cu doi electroni, spinii lor trebuie să fie împerecheaţi.

Electronii cu spinii împerecheaţi se notează ↑↓ şi au momentul unghiular de spin total egal cu zero, pentru că spinul unui electron se compensează cu spinul celuilalt. Practic, un electron are $m_s = +1/2$, iar celălalt are $m_s = -1/2$ şi prezintă conurile precesionale respective orientate astfel încât spinul rezultant este zero (Fig. 13.18).

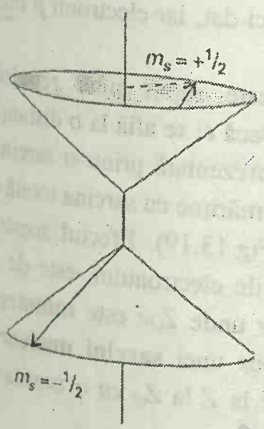


Fig. 13.18. Electronii cu spinii împerecheaţi au momentul unghiular de spin rezultant zero. Ei pot fi reprezentaţi prin doi vectori situaţi într-o poziţie intermediară pe conurile prezentate aici, dar oriunde este situat unul pe conul său, celălalt este orientat în direcţie opusă, astfel încât rezultanta lor este zero.

Principiul de excluziune este cheia structurii atomilor complecşi, a periodicităţii chimice şi a structurii moleculare. El a fost propus de Wolfgang

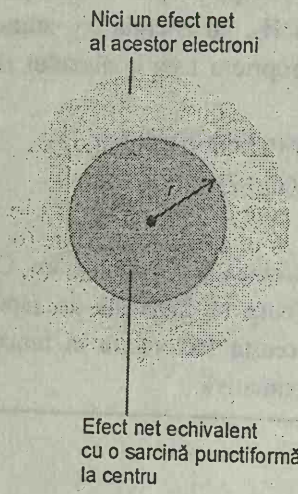


Fig. 13.19. Un electron la o distanţă r de nucleu suferă o repulsie coulombiană de la toţi ceilalţi electroni din interiorul unei sfere de rază r, ceea ce este echivalent cu efectul unei sarcini punctuale negative situate pe nucleu. Sarcina negativă reduce sarcina nucleară efectivă a nucleului de la Ze la $Z_{ef}e$.

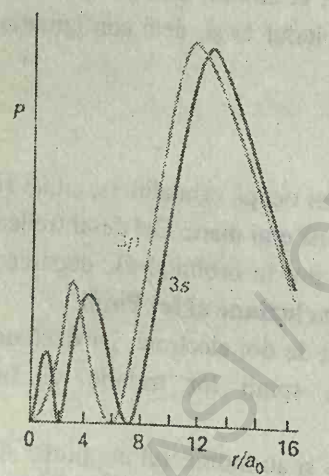


Fig. 13.20. Un electron într-un orbital s (aici, un orbital $3s$) este mai probabil să fie găsit la nucleu decât un electron dintr-un orbital p al aceluiaşi nivel (notăm apropierea celor mai interioare picuri ale orbitalului $3s$ de nucleu la $r = 0$). Deci el este mai puţin ecranat şi mai puternic legat.

Pauli în 1924, pe când încerca să explice absenţa unor linii în spectrul heliului. Mai târziu, el a dedus o formă foarte generală a principiului din considerente teoretice. Principiul de excluziune al lui Pauli se aplică de fapt oricărei perechi de fermioni identici (particule cu spin semiîntreg). Astfel, el se aplică protonilor, neutronilor, nucleelor de ^{13}C (toţi cu spinul 1/2) şi nucleelor de ^{35}Cl (cu spinul de 3/2). Nu se aplică bosonilor identici (particule cu spin întreg), care includ fotonii (spin 1) şi nucleele de ^{12}C (spin 0); orice număr de bosoni identici pot ocupa acelaşi orbital. O formă mai completă a principiului este dată în *Anexa 12*.

În Li ($Z = 3$), cel de-al treilea electron nu poate intra pe orbitalul $1s$, pentru că acest orbital este deja ocupat: se spune că nivelul K este complet şi că cei doi electroni formează un **înveliş închis**. Deoarece un astfel de înveliş închis este caracteristic atomului de He, se va nota [He]. Cel de-al treilea electron este exclus din nivelul K şi trebuie să ocupe orbitalul disponibil următor, cu $n = 2$ şi care aparţine deci nivelului L. Acum trebuie să stabilim dacă orbitalul disponibil următor este orbitalul $2s$ sau un orbital $2p$ şi deci dacă atunci configuraţia de energie minimă a atomului este [He] $2s^1$ sau [He] $2p^1$.

Penetrare şi ecranare

Spre deosebire de atomii hidrogenoizi, orbitalii $2s$ şi $2p$ (şi, în general, toate subnivelele unui nivel dat) nu sunt degeneraţi în atomii polielectronici. Din motive pe care le vom explica acum, electronii s, în general se situează la energii mai joase decât electronii p dintr-un nivel dat, iar electronii p mai jos decât electronii d.

Un electron într-un atom polielectronic este supus unei repulsii coulombiene de la toţi ceilalţi electroni prezenţi. Dacă el se află la o distanţă r de nucleu, el suferă o repulsie care poate fi reprezentată printr-o sarcină negativă punctuală, localizată pe nucleu şi egală în mărime cu sarcina totală a electronilor din interiorul unei sfere de rază r (Fig.13.19). Efectul acestei sarcini negative punctuale, mediat pe toate poziţiile electronului, este de a reduce sarcina totală a nucleului de la Ze, la $Z_{ef}e$ unde $Z_{ef}e$ este **numărul atomic efectiv**. Se spune că electronul este supus unei **sarcini nucleare ecranate** şi că numărul atomic real este redus de la Z la Z_{ef} cu o cantitate numită **constanta de ecranare**, σ:

$$Z_{ef} = Z - \sigma \qquad (18)$$

De fapt, electronii nu "blochează" toată atracţia coulombiană a nucleului: sarcina efectivă este doar un mod de a exprima rezultatul net al atracţiei nucleare şi al repulsiilor electronice printr-o singură sarcină echivalenă la centrul atomului.

Numărul atomic efectiv este diferit pentru electronii s şi p, pentru că ei au funcţii de undă radiale diferite (Fig. 13.20). Electronul s are o penetrare mai mare prin nivelele interioare decât un electron p, în sensul că este mai probabil de a fi găsit în apropierea nucleului decât un electron p al aceluiaşi nivel (reamintim că orbitalul p are un nod la nucleu). Întrucât numai

electronii din interiorul sferei definite de poziţia electronilor (de fapt, electronii miezului) contribuie la ecranare, un electron *s* este mai puţin ecranat decât un electron *p* şi, prin urmare, este supus unui Z_{ef} mai mare. În consecinţă, prin efectele corelate de penetrare şi ecranare, un electron *s* este mai strâns legat decât un electron *p* al aceluiaşi nivel. Similar, un electron *d* penetrează mai puţin decât un electron *p* al aceluiaşi nivel şi, prin urmare, este mai ecranat şi are un Z_{ef} şi mai mic.

Tabel 13.3. Numere atomice efective Z_{ef}

He 1*s*	1,69
C 1*s*	5,67
2*s*	3,22
2*p*	3,14

Numerele atomice efective pentru diferite tipuri de electroni din atomi au fost calculate din funcţiile de undă (obţinute prin rezolvarea numerică a ecuaţiei Schrödinger pentru atom, vezi §13.5). Câteva valori se dau în tabelul 13.3. Se observă că, în general, electronii *s* din stratul de valenţă prezintă numere atomice efective mai mari decât electronii *p*, deşi există unele discrepanţe. Vom reveni asupra acestui fapt în continuare.

Consecinţa penetrării şi ecranării este că energiile subnivelelor dintr-un atom polielectronic sunt, în general, în ordinea:

$s < p < d$

Diferiţi orbitali ai unui subnivel dat (ca cei trei orbitali *p* dintr-un subnivel *p*) rămân degeneraţi, întrucât ei au aceleaşi caracteristici radiale şi deci sunt supuşi la aceeaşi sarcină nucleară efectivă.

Se poate completa acum configuraţia atomului de Li. Întrucât nivelul cu $n = 2$ este alcătuit din două subnivele nedegenerate, cu orbitalul 2*s* cu energie mai mică decât cei trei orbitali 2*p*, cel de-al treilea electron ocupă orbitalul 2*s*. Aceasta conduce la configuraţia stării fundamentale $1s^2 2s^1$, cu nucleul central înconjurat de un înveliş complet ca al heliului, conţinând doi electroni 1*s* şi, în jurul acestuia, electronul 2*s* mai difuz. Electronii din stratul exterior al unui atom în starea sa fundamentală se numesc **electroni de valenţă**, pentru că ei sunt în cea mai mare parte răspunzători de legăturile chimice pe care le formează atomul. Astfel, electronul de valenţă din Li este un electron 2*s*, iar ceilalţi doi electroni aparţin **miezului** său.

Principiul de construire

Extinderea procedeului folosit pentru H, He şi Li la alţi atomi se numeşte **principiul de construire** sau principiul *Aufbau*, de la cuvântul german corespunzător. Principiul de construire propune o ordine de ocupare a orbitalilor hidrogenoizi, care explică pentru atomii neutri configuraţia stării fundamentale determinată experimental.

Să ne imaginăm un nucleu cu numărul atomic *Z* şi să completăm apoi succesiv în orbitali cei *Z* electroni. Ordinea de ocupare este:

1*s* 2*s* 2*p* 3*s* 3*p* 4*s* 3*d* 4*p* 5*s* 4*d* 5*p* 6*s*

şi fiecare orbital poate conţine maximum doi electroni. Această ordine de ocupare este aproximativ aceeaşi cu ordinea energiilor orbitalilor individuali, întrucât, în general, cu cât energia orbitalului este mai mică, cu atât energia totală a întregului atom este mai mică, dacă orbitalul a fost ocupat. Cu toate acestea, există efecte care complică succesiunea datorită repulsiilor electron-

B. C. U. „M. EMINESCU" IAŞI CHIMIE
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

electron, interacţiuni semnificative pentru orbitalii cu energii foarte apropiate (ca orbitalii $4s$ şi $3d$ la Ca şi Sc) şi, atunci, este necesară o atenţie specială.

La completarea succesivă a celor Z electroni în orbitali, trebuie să se ţină seama de restricţia principiului de excluziune, conform căruia fiecare orbital nu poate fi ocupat cu mai mult de doi electroni. Întrucât un subnivel s conţine numai un orbital, el poate fi ocupat cu maxim doi electroni. Un subnivel p este alcătuit din trei orbitali şi deci poate conţine până la şase electroni; un subnivel d conţine cinci orbitali şi poate fi ocupat cu până la 10 electroni.

Considerăm ca exemplu atomul de carbon, pentru care $Z = 6$ şi deci trebuie completaţi şase electroni. Doi electroni intră şi ocupă orbitalul $1s$, alţi doi orbitalul $2s$, iar ceilalţi doi electroni rămaşi ocupă orbitalii din subnivelul $2p$. Deci configuraţia fundamentală a C este $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ sau mai succint [He] $2s^2\ 2p^2$, cu [He] reprezentând miezul $1s^2$ al atomului de He. Se pot face însă şi alte precizări. Din considerente electrostatice, se poate aştepta ca ultimii doi electroni să ocupe orbitali $2p$ diferiţi, pentru că astfel ei vor fi mai îndepărtaţi şi se vor respinge mai puţin decât dacă ar fi pe acelaşi orbital. Astfel, se poate considera că un electron ocupă orbitalul $2p_x$, iar celălalt orbitalul $2p_y$ (notaţiile x, y, z sunt arbitrare), iar configuraţia de energie minimă a atomului este [He] $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Aceeaşi regulă se aplică ori de câte ori sunt disponibili pentru ocupare orbitali degeneraţi ai unui subnivel. Prin urmare, o altă regulă a principiului de construire este:

Electronii ocupă orbitali diferiţi ai unui subnivel dat, înainte ca oricare dintre orbitali să fie dublu ocupat·

Astfel, azotul ($Z = 7$) are configuraţia [He] $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ şi, numai când se ajunge la oxigen ($Z = 8$), un orbital $2p$ este dublu ocupat, conducând la $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$.

O problemă suplimentară apare la ocuparea orbitalilor cu câte un singur electron, când nu mai există restricţia ca spinii lor să fie cuplaţi. Trebuie să ştim dacă energia minimă se realizează când spinii sunt de acelaşi sens (ambii α, de exemplu, notat $\uparrow\uparrow$) sau când ei sunt împerecheaţi ($\downarrow\uparrow$). Această problemă este rezolvată de observaţia empirică, cunoscută sub numele de **regula lui Hund**:

Un atom în starea sa fundamentală adoptă o configuraţie cu numărul maxim de electroni impari.

Explicarea regulii lui Hund este destul de complicată, dar ea reflectă proprietatea mecanic cuantică a **corelării de spin**, conform căreia electronii cu spini paraleli se comportă ca şi cum ei ar avea o tendinţă de situare la distanţă unul faţă de celălalt şi deci se resping mai puţin[1].

[1] Efectul corelării de spin permite atomului să se contracte uşor şi deci interacţiunea electron-nucleu este favorizată când spinii sunt paraleli.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

JUSTIFICARE

Originea corelării de spin foloseşte considerentele asupra Principiului lui Pauli, descrise în *Anexa 12*. Presupunem că electronul 1 este descris de o funcţie de undă $\psi_a(r_1)$, iar electronul 2 de o funcţie de undă $\psi_b(r_2)$. Atunci, în aproximaţia orbitală, funcţia compusă a electronilor este produsul $\Psi = \psi_a(r_1)\,\psi_b(r_2)$. Dar această funcţie de undă nu este permisă, pentru că ea sugerează că ştim care electron este într-un anumit orbital, când de fapt nu putem distinge între cei doi electroni. Conform mecanicii cuantice, descrierea corectă este dată de una din următoarele două funcţii de undă:

$$\Psi_+ = \psi_a(r_1)\,\psi_b(r_2) + \psi_b(r_1)\,\psi_a(r_2) \qquad \Psi_- = \psi_a(r_1)\,\psi_b(r_2) - \psi_b(r_1)\,\psi_a(r_2)$$

Conform principiului lui Pauli (descris în *Anexa 12*), combinaţia Ψ_+ corespunde unei stări cu spinii împerecheaţi, iar Ψ_- ar trebui folosită pentru electronii cu spini paraleli.

Considerăm acum valorile celor două combinaţii când un electron se apropie de celălalt, astfel încât $r_1 = r_2$. Se vede că Ψ_- se anulează, ceea ce înseamnă că probabilitatea de a găsi cei doi electroni în acelaşi punct al spaţiului este zero când ei au spini paraleli. Cealaltă combinaţie nu se anulează când cei doi electroni sunt situaţi în acelaşi punct al spaţiului. Întrucât cei doi electroni au distribuţii spaţiale *relative* diferite, după cum spinii lor sunt paraleli sau nu, rezultă că interacţiunea lor coulombiană este diferită şi deci că cele două stări au energii diferite.

Se poate acum conchide că, în starea fundamentală a atomului de carbon, cei doi electroni $2p$ au acelaşi spin şi că toţi cei trei electroni $2p$ din orbitali diferiţi în atomul de azot au acelaşi spin şi, de asemenea, cei doi electroni $2p$ din orbitali diferiţi ai atomului de oxigen au acelaşi spin (cei doi din orbitalul $2p_x$ sunt obligatoriu împerecheaţi).

Neonul, cu $Z = 10$, are configuraţia $[He]\,2s^2\,2p^6$, care completează învelişul L. Această configuraţie de înveliş închis se notează [Ne] şi acţionează ca un miez pentru elementele care urmează. Electronul următor trebuie să intre pe orbitalul $3s$ şi începe un nou nivel, astfel că atomul de Na, cu $Z = 11$, are configuraţia $[Ne]\,3s^1$. Ca şi litiul cu configuraţia $[He]\,2s^1$, sodiul are un singur electron s în exteriorul unui miez complet.

Această analiză ne-a condus la originea periodicităţii chimice. Nivelul L este complet ocupat cu 8 electroni şi, deci, elementul cu $Z = 3$ (Li) ar trebui să posede proprietăţi similare cu elementul cu $Z = 11$ (Na). La fel, Be ($Z = 4$) ar trebui să fie similar cu Mg ($Z = 12$) şi aşa mai departe până la gazele nobile He ($Z = 2$), Ne ($Z = 10$) şi Ar ($Z = 18$).

Argonul are subnivelele $3s$ şi $3p$ complete, în timp ce orbitalii $3d$ au energie mai mare şi se consideră că are configuraţie de nivel complet. Într-adevăr, orbitalii $3d$ au energie atât de mare, încât electronul următor (pentru K) ocupă orbitalul $4s$, iar atomul de K este asemănător cu cel de Na. Acelaşi lucru este valabil pentru atomul de Ca, care are configuraţia $[Ar]\,4s^2$. Dar, în

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR

acest moment, orbitalii 3*d* devin de energie comparabilă cu orbitalii 4*s* (Fig. 13.21) şi începe ocuparea acestora.

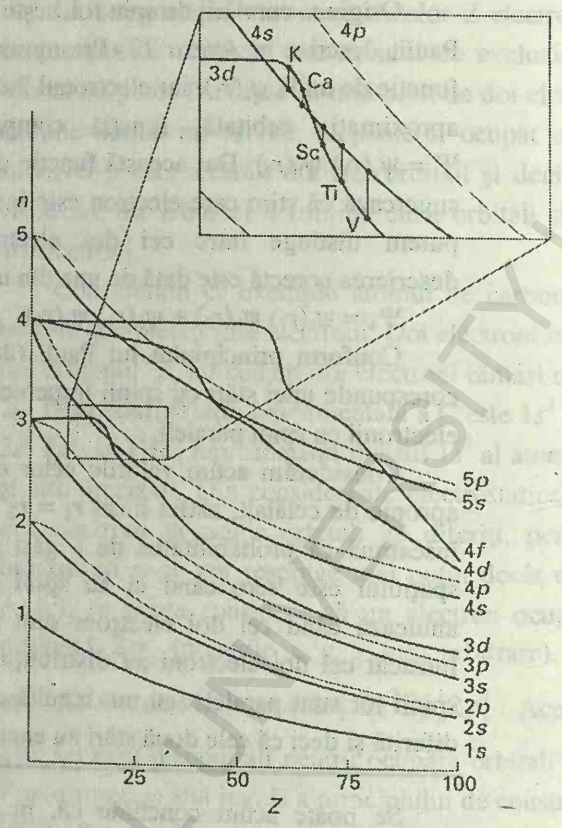


Fig. 13.21. Energiile orbitalilor elementelor. Notăm că energiile relative ale orbitalilor 3*d* şi 4*s* se apropie la potasiu (vezi dreptunghiul inserat).

Pe cei cinci orbitali 3*d* pot fi completaţi zece electroni, conducând la configuraţiile electronice ale elementelor dintre scandiu şi zinc. Principiul de construire prevede mai puţin clar configuraţiile stării fundamentale ale acestor elemente, pentru că repulsiile interelectronice sunt comparabile cu diferenţa de energie dintre orbitalii 4*s* şi 3*d* şi o analiză simplă nu mai este posibilă. La galiu, energia orbitalilor 3*d* a scăzut atât de mult faţă de orbitalii 4*s* şi 4*p*, încât aceştia (orbitalii 3*d*) pot fi în mare măsură neglijaţi şi se poate folosi principiul de construire în acelaşi mod ca în perioadele precedente. Acum subnivelele 4*s* şi 4*p* constituie nivelul de valenţă, iar perioada se termină cu criptonul. Întrucât au intervenit 18 electroni de la argon, aceasta este prima **perioadă lungă** a tabelului periodic. Existenţa elementelor din blocul *d* (metale tranziţionale) reflectă ocuparea treptată a orbitalilor 3*d*, iar estomparea diferenţelor de energie de-a lungul acestei serii conduce la bogata complexitate a chimiei anorganice a metalelor *d*. O intruziune similară a orbitalilor *f* în perioadele 6 şi 7 explică existenţa blocului *f* din tabelul periodic (lantanidele şi actinidele).

Configuraţiile cationilor elementelor din blocurile *s*, *p* şi *d* ale sistemului periodic se obţin prin îndepărtarea electronilor din configuraţia stării fundamentale a atomului neutru, într-o anumită ordine. Mai întâi, se îndepărtează electronii *p* (dacă sunt prezenţi), apoi electronii *s* şi apoi atâţia electroni *d* câţi sunt necesari pentru realizarea sarcinii stabilite. De exemplu,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deoarece configuraţia fierului este [Ar] $3d^6 4s^2$, cationul Fe^{3+} are configuraţia [Ar] $3d^5$. Configuraţiile anionilor se deduc prin simpla continuare a procedeului de construire şi adăugarea electronilor la atomul neutru până ce se atinge configuraţia gazului nobil următor. Astfel, configuraţia ionului O^{2-} (care există în oxizii ionici solizi, dar este instabil în fază gazoasă) este realizată prin adăugarea a doi electroni la [He] $2s^2 2p^4$, obţinând [He] $2s^2 2p^6$, aceeaşi configuraţie cu Ne.

Periodicitatea energiilor de ionizare

Energia minimă necesară pentru îndepărtarea unui electron dintr-un atom polielectronic este **prima energie de ionizare** I_1 a elementului. **A doua energie de ionizare** I_2 este energia minimă necesară pentru îndepărtarea celui de-al doilea electron (dintr-un cation cu o singură sarcină). Variaţia primei energii de ionizare în cadrul sistemului periodic este prezentată în Fig. 13.22, iar în tabelul 2.6 se dau câteva valori numerice (vezi şi secţiunea de date din *cartea de probleme*).

Litiul are o energie de ionizare scăzută: electronul său exterior este bine ecranat de nucleu prin intermediul miezului ($Z_{ef} = 1{,}3$, faţă de $Z = 3$) şi este uşor de îndepărtat. Beriliul are o sarcină nucleară mai mare decât litiul şi electronul său exterior (unul din cei doi electroni 2*s*) este mai greu de îndepărtat: energia sa de ionizare este mai mare. Energia de ionizare scade între beriliu şi bor, pentru că în ultimul, electronul exterior ocupă un orbital 2*p* şi este mai puţin legat decât dacă ar fi fost un electron 2*s*. Energia de ionizare creşte între bor şi carbon, întrucât electronul exterior al carbonului este tot 2*p*, iar sarcina nucleară a crescut. Azotul are energia de ionizare şi mai mare, pentru că sarcina nucleară a crescut şi mai mult.

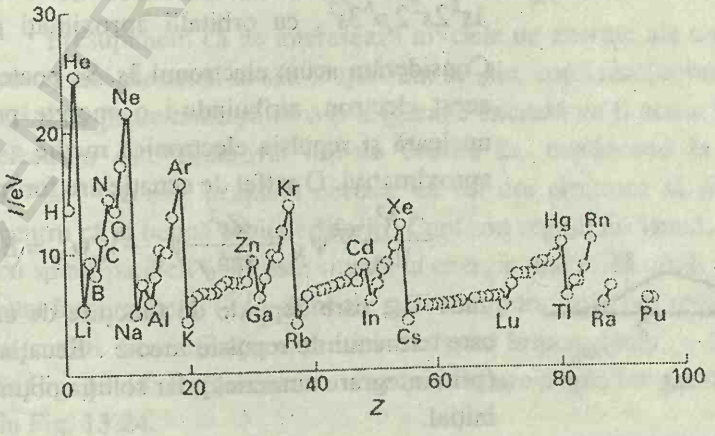


Fig. 13.22. Prima energie de ionizare a elementelor, funcţie de numărul atomic.

Există acum o abatere pe curbă, care reduce energia de ionizare a oxigenului sub valoarea aşteptată printr-o simplă extrapolare. Explicaţia este că la oxigen un orbital 2*p* trebuie să fie dublu ocupat, iar repulsia interelectronică creşte peste valoarea prevăzută prin extrapolare de-a lungul seriei. (Abaterea este mai puţin pronunţată în seria următoare, între fosfor şi sulf, pentru că orbitalii lor sunt mai difuzi.) Valorile pentru oxigen, fluor şi neon se situează pe aceeaşi linie, creşterea energiei lor de ionizare reflectând

BCU IAŞI / CENTRALA PERIODICE

atracţia crescută a electronilor exteriori de către nucleele mai puternic încărcate.

Electronul exterior din sodiu este $3s$. El este situat departe de nucleu, sarcina acestuia fiind ecranată de miezul compact, similar cu învelişul complet al neonului. Ca urmare, energia de ionizare a sodiului este considerabil mai mică decât a neonului. Ciclul periodic începe din nou în lungul acestei serii, iar variaţia energiei de ionizare poate fi analizată din considerente similare.

13.5. Orbitalii câmpului selfconsistent

Marea dificultate a ecuaţiei Schrödinger este dată de prezenţa termenilor de interacţiune interelectronică. Energia potenţială a electronilor este:

$$V=\sum_i\left(-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right)+\sum_{i,j}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}\right) \tag{19}$$

Primul termen din dreapta reprezintă interacţiunea atractivă totală dintre electroni şi nucleu. Al doilea termen exprimă interacţiunea repulsivă totală; r_{ij} este distanţa dintre electroni. Nu este de aşteptat să se găsească soluţii analitice ale ecuaţiei Schrödinger cu un termen de energie potenţială atât de complicat, dar sunt disponibile o serie de tehnici de calcul care dau soluţii numerice foarte detaliate şi de încredere pentru energii şi pentru funcţiile de undă. Tehnicile au fost introduse iniţial de Douglas Hartree (înainte de a fi accesibile calculatoarele) şi apoi modificate de Vladimir Fock, pentru a ţine seama corect de principiul lui Pauli. În linii mari, procedeul Harthree-Fock poate fi descris astfel.

Se consideră că avem o oarecare imagine asupra structurii atomului. În atomul de Na, de exemplu, aproximaţia orbitală sugerează configuraţia $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, cu orbitalii aproximaţi prin orbitali atomici hidrogenoizi. Considerăm acum electronul $3s$. Se poate scrie o ecuaţie Schrödinger pentru acest electron, atribuindu-i o energie potenţială care provine din atracţia nucleară şi repulsia electronică medie a celorlalţi electroni din orbitalii lor aproximativi. O astfel de ecuaţie are forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_{3s}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi_{3s}+V_{ee}\psi_{3s}=E\psi_{3s} \tag{20}$$

unde V_{ee}, care depinde de funcţiile de undă ale tuturor celorlalţi electroni, este termenul de repulsie medie . Ecuaţia poate fi rezolvată în raport cu ψ_{3s} (prin integrare numerică), iar soluţia obţinută va fi diferită de soluţia propusă iniţial.

Procedeul se repetă apoi pentru alt orbital, de exemplu, $2p$. Ecuaţia Schrödinger se scrie într-o formă asemănătoare cu ecuaţia 20, dar cu orbitalul $3s$ corectat, folosit pentru stabilirea termenului de repulsie interelectronică. Se rezolvă apoi ecuaţia, conducând la o versiune corectată a lui $2p$. Acest procedeu se repetă şi pentru orbitalii $2s$ şi $1s$, folosind de fiecare dată orbitalii corectaţi găsiţi în etapa anterioară. Apoi întregul

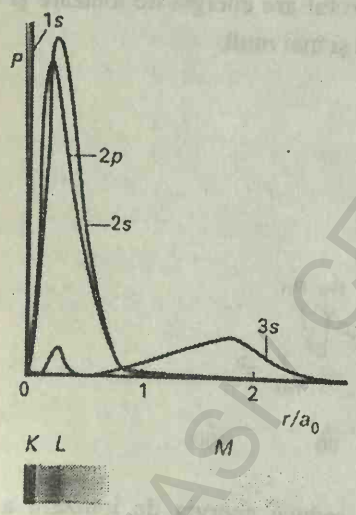


Fig. 13.23. Funcţii de distribuţie radiale ale sodiului pe baza calculelor SCF. Notăm structura similară cu aceea a nivelelor, cu orbitalul $3s$ în afara nivelelor interioare K şi L.

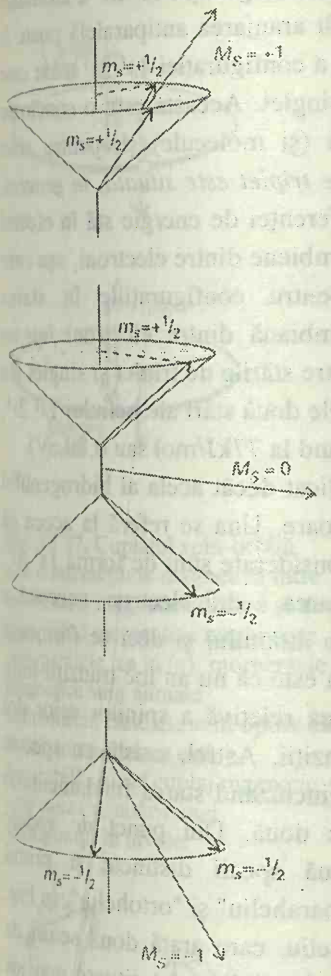


Fig. 13.24. Când doi electroni au spinii paraleli, ei au un moment unghiular de spin total diferit de zero. Există trei căi pentru a ajunge la acest rezultat, indicate prin aceste reprezentări vectoriale. Se constată că, deşi nu se poate şti orientarea vectorilor spinilor pe conuri, unghiul dintre vectori este acelaşi în toate cele trei cazuri, momentul unghiular de spin total fiind acelaşi (adică, rezultanta celor doi vectori are aceeaşi lungime în fiecare caz, dar este orientată în direcţii diferite). Comparaţi această diagramă cu Fig. 13.18, care arată cazul antiparalel. Se constată că, în timp ce doi spini împerecheaţi sunt precis antiparaleli, doi spini "paraleli" nu sunt strict paraleli.

procedeu se repetă, folosind orbitalii corectaţi şi se obţine un al doilea set de orbitali corectaţi. Reciclarea continuă până când orbitalii şi energiile obţinute diferă nesemnificativ de cele folosite ca punct de plecare în ultimul ciclu. Atunci, soluţiile sunt **selfconsistente** şi sunt acceptate ca soluţii ale problemei.

În Fig. 13.23 sunt ilustraţi câţiva din orbitalii atomici (OA) ai câmpului selfconsistent (SCF) Hartree-Fock (HF) pentru sodiu. Aceştia indică gruparea densităţii electronice în nivele, aşa cum a fost anticipat de către vechii chimişti, precum şi diferenţele de penetrare discutate mai sus. Aceste calcule SCF susţin, prin urmare, discuţiile calitative folosite pentru explicarea periodicităţii chimice. Ele extind, de asemenea, considerabil această discuţie, furnizând funcţii de undă detaliate şi energii exacte.

SPECTRELE ATOMILOR COMPLECŞI

Spectrele atomilor devin rapid foarte complicate, pe măsură ce creşte numărul de electroni, dar există unele trăsături importante şi relativ simple. Ideea generală este simplă: linii din spectru (fie în emisie, fie în absorpţie) apar când atomul suferă o schimbare de stare cu o variaţie de energie ΔE şi emite sau absoarbe un foton cu frecvenţa $\nu = \Delta E/h$ şi numărul de undă $\tilde{\nu} = \Delta E / hc$. Prin urmare, se poate aştepta ca spectrul să dea informaţii asupra energiilor electronilor din atomi. În realitate, nivelele de energie nu sunt determinate numai de energiile orbitalilor, întrucât electronii interacţionează între ei în diferite moduri şi există contribuţii suplimentare la energie faţă de cele pe care le-am considerat până acum.

13.6. Stări de singlet şi de triplet

Presupunem că ne interesează nivelele de energie ale unui atom de He, cu cei doi electroni ai săi. După cum se ştie, configuraţia fundamentală este $1s^2$ şi se poate anticipa că o configuraţie excitată va fi aceea în care unul din electroni este promovat într-un orbital $2s$, conducând la o configuraţie $1s^1\ 2s^1$. Nu este neapărat necesar ca cei doi electroni să fie împerecheaţi, pentru că ei ocupă orbitali diferiţi. Conform regulii lui Hund, starea atomului cu spinii paraleli ($\uparrow\uparrow$) este situată la energie mai mică decât starea în care ei sunt împerecheaţi ($\uparrow\downarrow$). Ambele stări sunt permise şi pot contribui la spectrul atomului. Semnificaţia expresiei de "spini împerecheaţi" a fost reprezentată în Fig. 13.18. Reprezentarea corespunzătoare a spinilor paraleli este ilustrată în Fig. 13.24.

Spinii paraleli şi antiparaleli (împerecheaţi) diferă prin momentul lor unghiular de spin total. În cazul antiparalel, cele două momente de spin se compensează unul cu celălalt, iar spinul net este zero. Aranjarea spinilor împerecheaţi se numeşte **singlet**. Momentul unghiular a doi spini paraleli se adună, formând un spin total nenul, iar starea rezultată se numeşte **triplet**. După cum se arată în Fig. 13.24, există trei moduri de realizare a unui spin total diferit de zero şi numai un mod pentru a obţine spinul zero.

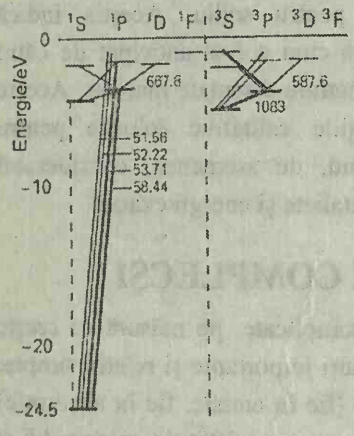


Fig. 13.25. Diagrama Grotrian pentru un atom de He. Se constată că nu există tranziţii între nivele de singlet şi de triplet. Lungimile de undă se dau în picometri.

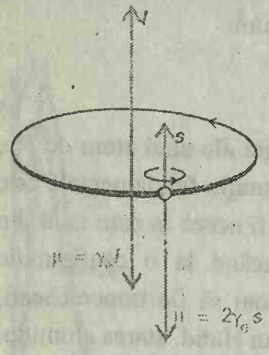


Fig. 13.26. Momentul unghiular conduce la un moment magnetic (μ). În cazul unui electron, momentul magnetic este antiparalel cu momentul unghiular orbital, dar proporţional cu acesta. În cazul momentului unghiular de spin, există un factor 2, care creşte momentul magnetic de două ori, faţă de valoarea aşteptată (după cum se explică în §13.9).

Faptul că aranjarea paralelă a spinilor în configuraţia $1s^1\,2s^1$ a atomului de He este situată la energie mai joasă decât aranjarea antiparalelă poate fi exprimat acum, spunând că starea de triplet a configuraţiei $1s^1\,2s^1$ a He este situată la enegie mai mică decât starea de singlet. Aceasta este o concluzie generală, care se aplică şi celorlalţi atomi (şi molecule) şi, pentru stări provenite din aceeaşi configuraţie, *starea de triplet este situată, în general, mai jos decât starea de singlet.* Originea diferenţei de energie stă în efectul corelării de spin asupra interacţiunilor coulombiene dintre electroni, aşa cum s-a văzut în cazul regulii lui Hund pentru configuraţiile în starea fundamentală. Întrucât interacţiunea coulombiană dintre electroni într-un atom este puternică, diferenţa de energie dintre stările de triplet şi singlet ale aceleiaşi configuraţii poate fi foarte mare. Cele două stări ale heliului $1s^1\,2s^1$, de exemplu, diferă cu 6421 cm^{-1} (corespunzând la 77kJ/mol sau 0,80 eV).

Spectrul heliului atomic este mai complicat decât acela al hidrogenului atomic, dar există două trăsături simplificatoare. Una se referă la aceea că singurele configuraţii excitate care trebuie considerate sunt de forma $1s^1\,n l$: adică *un* singur electron este excitat. Excitarea a doi electroni necesită o energie care depăşeşte energia de ionizare a atomului şi deci se formează ionul He^+ şi nu atomul dublu excitat. A doua este că nu au loc tranziţii între stările de singlet şi triplet, întrucât orientarea relativă a spinilor celor doi electroni nu poate varia în timpul unei tranziţii. Astfel, există un spectru provenit de la tranziţii între stări de singlet (incluzând starea fundamentală) şi între stări de triplet, dar nu între cele două. Din punct de vedere spectroscopic, heliul se comportă ca două specii distincte şi primii spectroscopişti credeau că heliul constă din "paraheliu" şi "ortoheliu". În Fig. 13.25 este dată diagrama Grotrian pentru heliu, care arată două seturi de tranziţii. Se constată de asemenea că stările de triplet sunt situate mai jos decât starea corespunzătoare de singlet a aceleiaşi configuraţii.

13.7. Cuplajul spin-orbită

Spinul electronului mai are şi altă implicaţie pentru energiile atomilor. Întrucât un electron are moment unghiular de spin şi pentru că sarcinile în mişcare generează câmpuri magnetice, un electron are un moment magnetic, care provine din spinul său (Fig. 13.26). Similar, un electron cu moment unghiular orbital (adică, un electron într-un orbital cu $l \neq 0$) este de fapt un curent care circulă şi posedă un moment magnetic care provine din momentul său orbital. Interacţiunea momentelor magnetice orbital şi de spin se numeşte **cuplajul spin-orbită**. Intensitatea cuplajului şi efectul său asupra nivelelor de energie ale atomului depinde de orientările momentelor magnetice orbitale şi de spin şi prin urmare de orientările relative ale celor două momente unghiulare (Fig. 13.27).

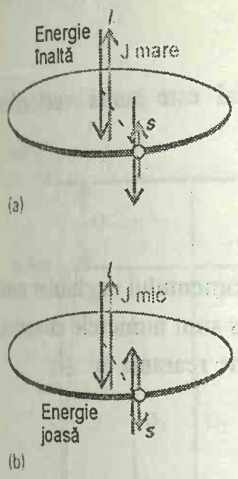


Fig. 13.27. Cuplajul spin-orbită este o interacţiune magnetică între momentele magnetice orbital şi de spin. Când momentele unghiulare sunt paralele, ca în (a), momentele magnetice sunt aliniate nefavorabil; când ele sunt opuse ca în (b), interacţiunea este favorabilă. Acest cuplaj magnetic este cauza scindării unei configuraţii în nivele.

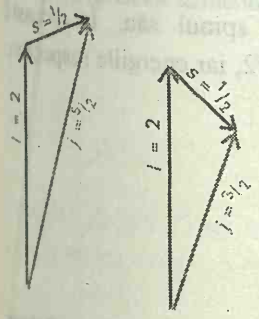


Fig. 13.28. Cuplajul momentelor unghiulare orbital şi de spin ale unui electron d ($l = 2$) conduce la două valori posibile pentru j, în funcţie de orientarea relativă a momentelor unghiulare orbital şi de spin ale electronului.

Momentul unghiular total

Un mod de exprimare a dependenţei interacţiunii spin-orbită de orientarea relativă a momentelor orbital şi de spin este de a spune că ea depinde de **momentul unghiular total** al electronului, suma vectorială a momentelor orbital şi de spin. Astfel, dacă momentele unghiulare orbital şi de spin sunt paralele, momentul unghiular total este mare; dacă cele două momente unghiulare sunt opuse, momentul unghiular total este mic.

Momentul unghiular orbital al unui electron cu mişcare orbitală şi de spin este cuantificat. El este descris de numerele cuantice j şi m_j, cu $j = l + 1/2$ (când cele două momente unghiulare sunt în aceeaşi direcţie) sau $j = l - 1/2$ (când ele sunt opuse, Fig. 13.28). Valorile diferite ale lui j, care pot proveni dintr-o valoare dată a lui l constituie un **nivel**. Pentru $l = 0$, singura valoare permisă este $j = 1/2$ (momentul unghiular total este acelaşi cu momentul unghiular de spin, deoarece nu există alt moment unghiular în atom). Când $l = 1$, j poate fi 3/2 (când momentele unghiulare orbital şi de spin sunt în acelaşi sens) sau 1/2 (când momentele orbital şi de spin sunt de sens opus).

Exemplul 13.6. *Identificarea nivelelor unei configuraţii*

Să se indentifice nivelele care pot proveni din configuraţiile: (a) d^1, (b) s^1.

Metoda. În fiecare caz, trebuie să identificăm valoarea lui l şi apoi valorile posibile ale lui j, care sunt suma şi diferenţa momentelor orbital şi de spin.

Rezolvare. Pentru un electron d, $l = 2$ şi există două nivele în configuraţie, unul cu $j = 2 + 1/2 = 5/2$ şi celălalt cu $j = 2 - 1/2 = 3/2$. (b) Pentru un electron s, $l = 0$ şi, astfel este posibil un singur nivel, iar $j = 1/2$.

Exerciţiul E13.6. Să se identifice nivelele configuraţiilor (a) p^1 şi (b) f^1.

[(a) 3/2, 1/2; (b) 7/2, 5/2]

Dependenţa interacţiunii spin-orbită de valoarea lui j este exprimată prin **constanta de cuplaj spin-orbită** A (care se exprimă de obicei ca un număr de undă). Un calcul mecanic–cuantic conduce la rezultatul că energiile nivelelor cu numerele cuantice s, l, şi j sunt date de:

$$E_{l,s,j} = \tfrac{1}{2}hcA\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \qquad (21)$$

JUSTIFICARE

Energia unui moment magnetic μ într-un câmp magnetic $\boldsymbol{B}$ este egală cu produsul lor scalar $-\mu\boldsymbol{B}$. În cazul în care câmpul magnetic provine din momentul ungiular orbital al electronului, el este proporţional cu $\boldsymbol{l}$; dacă momentul magnetic este al spinului electronului, atunci el este proporţional cu $\boldsymbol{s}$. În fiecare caz, câmpul şi momentele au direcţii determinate de direcţiile celor două momente, fapt pentru care s-au scris vectorii $\boldsymbol{l}$ şi $\boldsymbol{s}$ şi nu doar

mărimile acestora. Rezultă atunci că energia de interacţiune este proporţională cu produsul scalar $s \cdot l$:

Energia de interacţiune $= -\mu B \propto s \cdot l$

Se constată apoi că momentul unghiular total este suma vectorilor momentelor orbital şi de spin:

$$j = l + s$$

Mărimea vectorului j se calculează din:

$$j \cdot j = (l + s) \cdot (l + s) = l \cdot l + s \cdot s + 2s \cdot l$$

Se ştie însă că pătratul mărimii unui vector al momentului unghiular este proporţional cu $j(j+1)$, $l(l+1)$ şi $s(s+1)$, unde j, l şi s sunt numerele cuantice corespunzătoare. Prin urmare, ultima expresie se poate rearanja în:

$$s \cdot l \propto j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)$$

Rezultă, atunci, că energia de interacţiune este:

$$E \propto j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)$$

Luând apoi constanta de proporţionalitate egală cu $(1/2)hcA$ se obţine ecuaţia 21.

Se poate acum atribui efectul cuplajului spin-orbită asupra stărilor unui atom cu un singur electron în afara unui miez închis (ca în cazul unui atom de metal alcalin). În starea fundamentală a unui atom de metal alcalin, electronul are $l = 0$ şi deci $j = 1/2$. Întrucât momentul unghiular orbital este zero în această stare, energia de cuplare spin-orbită este zero (aşa cum rezultă şi punând $j = s$ şi $l = 0$ în ecuaţia 21). Dacă electronul este excitat pe un orbital cu $l = 1$, el are acum un moment unghiular orbital şi poate conduce la un câmp magnetic care interacţionează cu spinul său. În această configuraţie, electronul poate avea $j = 3/2$ sau $j = 1/2$, iar energiile respective sunt:

$$E_{3/2} = \frac{1}{2}hcA\left\{\frac{3}{2}\times\frac{5}{2} - 1\times 2 - \frac{1}{2}\times\frac{3}{2}\right\} = \frac{1}{2}hcA$$

$$E_{1/2} = \frac{1}{2}hcA\left\{\frac{1}{2}\times\frac{3}{2} - 1\times 2 - \frac{1}{2}\times\frac{3}{2}\right\} = -hcA$$

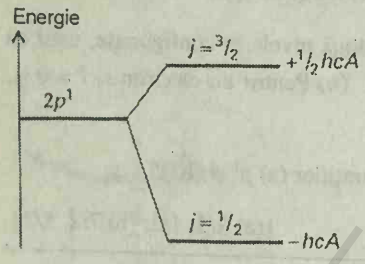


Fig. 13.29. Nivelele unui termen ^2P, provenite din cuplajul spin-orbită. Se constată că nivelul cu j mai mic este situat sub nivelul cu j mai mare.

Aceste energii sunt indicate în Fig. 13.29.

Intensitatea cuplajului spin-orbită depinde de sarcina nucleului. Putem înţelege aceasta dacă ne imaginăm că ne situăm pe un electron aflat în mişcare orbitală. Atunci ni se va părea că nucleul încărcat orbitează în jurul nostru, tot aşa cum soarele apare şi apune, ca urmare a faptului că ne găsim în centrul unui curent cicular. Cu cât sarcina nucleară este mai mare, cu atât acest curent este mai mare şi prin urmare cu atât este mai puternic câmpul magnetic pe care-l detectăm. Întrucât momentul magnetic de spin al electronului interacţionează cu acest câmp magnetic orbital, cu cât sarcina nucleară este mai mare, cu atât interacţiunea spin-orbită este mai puternică. Cuplajul creşte foarte mult cu numărul atomic (ca Z^4) şi, în timp ce el este foarte mic la hidrogen (producând deplasarea nivelelor energetice cu maximum 0,4 cm^{-1}), în atomii grei, ca plumbul, el este foarte mare (dând deplasări de ordinul a mii de cm^{-1}).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Structura fină

Dacă un atom de metal alcalin excitat electronic suferă o tranziţie şi electronul *p* cade pe un orbital inferior *s*, se observă două linii spectrale, în funcţie de care din cele două nivele ale configuraţiei $[X]p^1$ a fost ocupat iniţial. Cele două linii sunt un exemplu de **structură fină** într-un spectru. Structura fină poate fi clar observată în spectrul de emisie obţinut de la sodiu în stare de vapori, excitat printr-o descărcare electrică (de tipul reclamelor luminoase de pe străzi). Lumina galbenă de la 589 nm (17.000 cm^{-1}) este de fapt un dublet compus dintr-o linie la 589,76 nm (16.956 cm^{-1}) şi alta la 589,16 nm (16.973 cm^{-1}). Tranziţiile (Fig. 13.30) sunt de la nivelele $j = 3/2$ şi 1/2 ale configuraţiei [Ne] $3p^1$ la configuraţia fundamentală [Ne] $3s^1$. Prin urmare, în Na cuplajul spin-orbită afectează energiile cu circa 17 cm^{-1}.

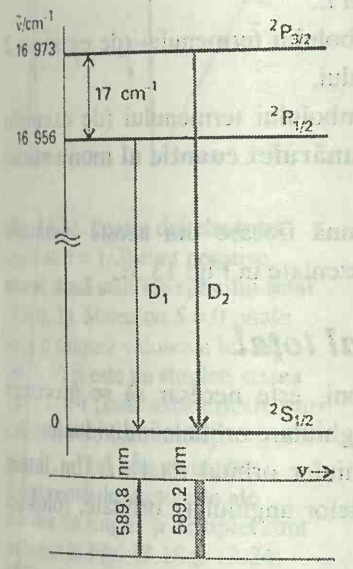


Fig. 13.30. Diagrama nivelelor energetice pentru formarea liniilor D ale sodiului. Scindarea liniior spectrale (cu 17 cm^{-1}) reflectă scindarea nivelelor termenului ^2P.

Exemplul 13.7. *Analiza unui spectru pentru determinarea constantei de cuplaj spin-orbită*

Originea liniilor D din spectrul sodiului atomic este indicată în Fig. 13.30. Ele sunt situate la 16.956,2 cm^{-1} şi 16.973,4 cm^{-1}. Să se calculeze constanta de cuplaj spin-orbită pentru configuraţia superioară a atomului de Na.

Metoda. Din Fig. 13.30, se observă că scindarea lliniilor este egală cu diferenţa de energie dintre nivlele cu $j = 3/2$ şi 1/2 ale configuraţiei excitate, ceea ce poate fi exprimat prin *A*, folosind ecuaţia 21. Prin urmare, egalând scindarea observată cu distanţa dintre nivelele de energie evaluată din ecuaţia 21, se calculează valoarea lui *A*.

Rezolvare. Cele două nivele sunt scindate prin:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2}A\left\{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right\} = \frac{3}{2}A$$

Valoarea experimentală este 17,2 cm^{-1}; prin urmare:

$$A = \frac{2}{3}\times 17{,}2\ \text{cm}^{-1} = 11{,}5\ \text{cm}^{-1}$$

Comentariu. Calcule similare efectuate pentru celelalte metale alcaline conduc la: 0,23 cm^{-1} pentru Li; 38,5 cm^{-1} pentru K; 158 cm^{-1} pentru Pb; 370 cm^{-1} pentru Cs.

Exerciţiul E13.7. Configuraţia ...$4p^6$ $5d^1$ a rubidiului are cele două nivele la 25700,56 cm^{-1} şi 25703,52 cm^{-1} , deasupra configuraţiei fundamentale. Care este constanta de cuplaj spin-orbită în această stare excitată? [1,18 cm^{-1}]

13.8. Simbolurile termenilor şi reguli de selecţie

S-au folosit până acum expresii ca "nivelul cu $j = 3/2$ al unei configuraţii". **Simbolul termenului**, care reprezintă un simbol de tipul $^2P_{3/2}$ sau $^3D_2$, exprimă această informaţie mult mai succint. Convenţia de a folosi

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

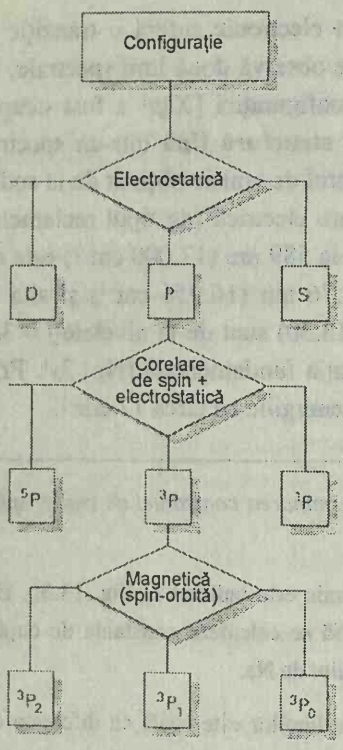


Fig 13.31. O schemă a tipurilor de interacţiuni răspunzătoare pentru diferitele moduri de scindare a nivelelor energetice din atomi. Pentru atomii uşori, interacţiunile magnetice sunt mici, dar în atomii grei, ele pot depăşi interacţiunile electrostatice.

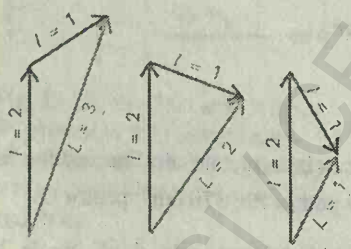


Fig. 13.32. Momentele unghiulare orbitale totale ale unui electron *p* şi ale unui electron *d* corespund la $l = 3$, 2 şi 1 şi reflectă diferitele orientări relative ale celor două momente.

litere mici pentru a nota orbitalii şi litere mari pentru a desemna stările totale se aplică peste tot în spectroscopie, nu numai la atomi.

Un simbol de termen furnizează trei informaţii:

(1) Litera (de exemplu P sau D) indică **numărul cuantic al momentului unghiular orbital total** *L*.

(2) Indicele superior din stânga simbolului termenului (de exemplu 2 din $^2P_{3/2}$) dă **multiplicitatea** termenului.

(3) Indicele inferior din dreapta simbolului termenului (de exemplu 3/2 din $^2P_{3/2}$) reprezintă valoarea **numărului cuantic al momentului unghiular total** *J*.

Se va arăta în continuare ce înseamnă fiecare din aceste enunţuri; contribuţiile la energiile în discuţie sunt prezentate în Fig. 13.31.

Momentul unghiular orbital total

Dacă sunt prezenţi mai mulţi electroni, este necesar să se precizeze modul în care se compun momentele lor unghiulare orbitale individuale.

Numărul cuantic al momentului unghiular orbital total[2] *L* (un întreg nenegativ) se obţine prin cuplarea momentelor unghiulare orbitale, folosind **seriile Clebsch-Gordan**:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \ldots, |l_1 - l_2| \qquad (22)$$

Valoarea maximă $L = l_1 + l_2$ se obţine când cele două momente unghilare orbitale sunt în aceeaşi direcţie; valoarea minimă $|l_1 - l_2|$ se obţine când ele sunt în direcţii opuse. Valorile intermediare reprezintă orientări relative intermediare posibile ale celor două momente (Fig. 13.32). Pentru doi electroni *p* (când $l_1 = l_2 = 1$), $L = 2, 1, 0$. Codul de convertire a valorii lui *L* într-o literă este acelaşi ca pentru desemnarea orbitalilor *s*, *p*, *d*, *f*, ..., dar se folosesc litere mari:

L:	0	1	2	3	4...
	S	P	D	F	G...

(23)

Astfel, o configuraţie p^2 poate conduce la termenii D, P şi S. Termenii diferă ca energie, datorită distribuţiei spaţiale diferite a electronilor şi prin urmare a diferenţei de repulsie dintre ei.

Un înveliş închis are momentul unghiular orbital zero, întrucât toate momentele unghiulare orbitale individuale se însumează la zero. Prin urmare, când se lucrează cu simbolurile termenilor, trebuie să considerăm numai electronii din învelişurile incomplete. În cazul unui singur electron în afara unui înveliş complet, valoarea lui *L* este aceeaşi cu valoarea lui *l* şi deci configuraţia [Ne] $3s^1$ prezintă numai un termen S.

---

[2] Momentul unghiular orbital total este cuantificat şi, la fel ca la alte momente întâlnite, mărimea sa este dată de valoarea lui *L* şi este $\{L(L+1)\}^{1/2}\hbar$. De asemenea, el are $2L + 1$ orientări distincte prin numărul cuantic M_L, care poate lua valorile $L, L - 1, \ldots, -L$. Consideraţii similare se aplică şi spinului total *S* (orientările sale sunt notate M_S) precum şi momentului unghiular total *J* (cu orientările sale M_J).

BCU STUDENTSKA LIBRARY

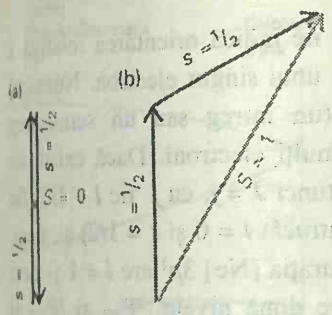


Fig. 13.33. Pentru doi electroni (care au $s = 1/2$) sunt permise numai două stări ale spinului total ($S = 0, 1$). Starea cu $S = 0$ poate avea o singură valoare a lui M_S ($M_S = 0$) şi este un singlet; starea cu $S = 1$ poate avea oricare din cele trei valori ale lui M_S (+1, 0, −1) şi este un triplet. Reprezentările vectoriale ale stărilor de singlet şi de tiplet sunt indicate în Fig. 13.18 şi 13.24, respectiv.

Exemplul 13.8. *Deducerea momentului unghiular orbital total al unei configuraţii*

Să se găsească termenii care provin din configuraţiile (a) d^2, (b) p^3.

Metoda. Vom folosi seriile Clebsh-Gordan şi începem prin găsirea valorii minime a lui L (pentru că ştim unde se termină seriile). Când există mai mult de doi electroni care se cuplează, se folosesc succesiv două serii: mai întâi cuplăm doi electroni şi apoi se cuplează cel de-al treilea la fiecare stare combinată şi aşa mai departe.

Rezolvare. (a) Valoarea minimă: $|l_1 - l_2| = 2 - 2 = 0$. Prin urmare:

$$L = 2 + 2, 2 + 2 - 1, ..., 0 = 4, 3, 2, 1, 0$$

corespunzând la termenii G, F, D, P, S, respectiv.

(b) Primul cuplaj: valoarea mimimă este $|1 - 1| = 0$. Prin urmare:

$$L' = 1 + 1, 1 + 1 - 1, ..., 0 = 2, 1, 0$$

Se cuplează acum l_3 cu $L' = 2$, pentru a da $L = 3, 2, 1$; cu $L' = 1$, pentru a da $L = 2, 1, 0$ şi cu $L' = 0$, pentru a da $L = 1$. Rezultatul total este:

$$L = 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0$$

conducând la un termen F, doi termeni D, trei P şi un termen S.

Exerciţiul E13.8. Aceeaşi întrebare pentru configuraţiile (a) f^1 d^1 şi (b) d^3.

[(a) H, G, F, D, P; (b) I, 2H, 3G, 4F, 5D, 3P, S]

Multiplicitatea

Dacă trebuie luaţi în considerare mai mulţi electroni, trebuie să atribuim numerele lor cuantice ale **momentului unghiular de spin total** S (un întreg sau semiîntreg nenegativ). Vom folosi din nou seriile Clebsh-Gordan pentru a stabili valoarea lui S, ştiind că fiecare electron are $s = 1/2$, ceea ce dă (Fig. 13.33):

$$S = 1, 0$$

Dacă există trei elctroni, momentul unghiular de spin total se obţine prin cuplarea celui de-al doilea spin cu fiecare din valorile lui S pentru primii doi spini:

$$S = 3/2, 1/2 \text{ şi } S = 1/2$$

Multiplicitatea unui termen este valoarea $2S + 1$. Când $S = 0$ (ca pentru un înveliş închis), toţi electronii sunt împerecheaţi şi nu există un spin net; aceasta dă un termen de singlet, de forma ^{1}S. (Atenţie, să nu se confunde litera S italic pentru spin cu S aldin pentru simbolul termenului!) Un singur electron are $S = s = 1/2$, astfel încât o configuraţie ca [Ne] $3s^1$ poate conduce la un termen de dublet ^{2}S. La fel, configuraţia [Ne] $3p^1$ este un dublet ^{2}P. Când există doi electroni impari, $S = 1$ şi $2S + 1 = 3$, conducând la un termen de triplet, ca ^{3}D. S-au discutat energiile relative ale singleţilor şi tripleţilor în §13.4 şi s-a constatat că energiile lor diferă datorită efectelor diferite ale corelării de spin.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Momentul unghiular total

După cum s-a arătat, numărul cuantic j ne indică orientarea relativă a momentelor unghiulare orbital şi de spin ale unui singur electron. Numărul cuantic al momentului unghiular total J (un întreg sau un semiîntreg nenegativ) indică acelaşi lucru pentru mai mulţi electroni. Dacă există un singur electron exterior unui înveliş închis, atunci $J = j$, cu j fie $l + 1/2$, fie $|l - 1/2|$. Configuraţia [Ne] $3s^1$ are $j = 1/2$ (întrucât $l = 0$ şi $s = 1/2$) şi, deci, termenul ^2S are un singur nivel, $^2S_{1/2}$. Configuraţia [Ne] $3p^1$ are $l = 1$ şi deci $j = 3/2$ şi $1/2$; prin urmare, termenul ^2P are două nivele, $^2P_{3/2}$ şi $^2P_{1/2}$ şi acestea sunt situate la energii diferite, datorită interacţiunii magnetice spin-orbită.

Dacă există mai mulţi electroni în afara unui înveliş închis trebuie să luăm în considerare toţi spinii şi toate momentele unghiulare orbitale. Această problemă complicată poate fi simplificată când cuplajul spin-orbită este slab (pentru atomi cu număr atomic mic), pentru că atunci se poate folosi **schema de cuplaj Russell-Saunders**. Această schemă se bazează pe ideea că, dacă cuplajul spin-orbită este slab, atunci el este efectiv numai când toate momentele orbitale operează cooperativ. Se poate atunci considera că toate momentele orbitale se cuplează pentru a da un L total, şi că toţi spinii sunt cuplaţi în mod analog celor două tipuri de momente prin interacţiunea spin-orbită, pentru a da un J total. Valorile permise ale lui J sunt date de seriile Clebsch-Gordan:

$$J = L + S, L + S - 1, \ldots, |L - S| \tag{24}$$

De exemplu, în cazul termenului ^3D al configuraţiei [He] $2p^1\ 3p^1$, valorile permise ale lui J sunt 3, 2, 1 (pentru că ^3D are doar $L = 2$ şi $S = 1$) şi deci termenul are trei nivele, $^3D_3$, $^3D_2$ şi $^3D_1$.

Când $L \geq S$, multiplicitatea este egală cu numărul de nivele. De exemplu, un termen ^2P are două nivele: $^2P_{3/2}$ şi $^2P_{1/2}$, iar ^3D are trei nivele: $^3D_3$, $^3D_2$ şi $^3D_1$. Cu toate acestea, în cazul în care $L < S$, termenul ^2S, de exemplu, are doar un singur nivel, $^2S_{1/2}$.

Exemplul 13.9. *Deducerea simbolurilor termenilor*

Să se scrie simbolurile termenilor pentru configuraţia fundamentală a N şi a F şi configuraţia excitată $1s^2\ 2s^2\ 2p^1\ 3p^1$ a C.

Metoda. Se începe prin scrierea configuraţiilor, ignorând însă învelişurile interioare. Se cuplează apoi momentele orbitale pentru a găsi L şi spinii pentru a găsi S. Se cuplează după aceea L şi S, pentru a găsi J. În final, se exprimă termenul în forma $^{2S+1}\{L\}_J$, unde $\{L\}$ este litera corespunzătoare acestuia. Pentru F, care are configuraţia de valenţă $2p^5$, se tratează unicul gol din configuraţia de înveliş închis $2p^6$ ca pe o singură particulă.

Rezolvare. Pentru Na configuraţia este [Ne] $3s^1$ şi considerăm numai electronul $3s$. Întrucât $L = l = 0$ şi $S = s = 1/2$, este posibil numai $J = j + s = 1/2$. Deci simbolul termenului este $^2S_{1/2}$. Pentru F configuraţia este [He] $2s^2\ 2p^5$, care se poate trata ca

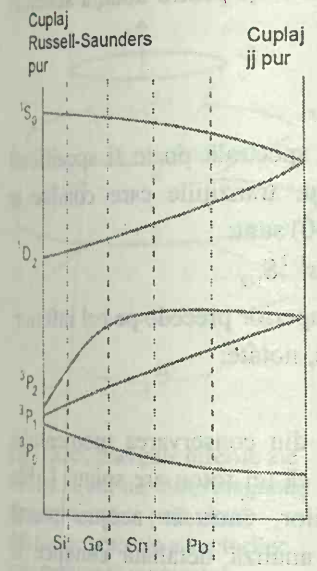


Fig. 13.34. Diagrama de corelare pentru unele din stările unui sistem de doi electroni. Toţi atomii se situează între două extreme, dar,cu cât atomul este mai greu, cu atât se află mai aproape de cazul cuplajului *jj* pur.

[Ne] $2p^{-1}$ (unde notaţia $2p^{-1}$ semnifică absenţa unui electron $2p$). Prin urmare simbolurile termenilor pentru cele două nivele sunt $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$. Pentru C, configuraţia este, practic, $2p^1\,3p^1$. Aceasta este o problemă cu doi electroni şi $l_1 = l_2 = 1$, $s_1 = s_2 = 1/2$. Rezultă că $L = 2, 1, 0$ şi $S = 1, 0$. Termenii sunt deci: ^3D şi ^1D, ^3P şi ^1P, ^3S şi ^1S. Pentru ^3D, $L = 2$ şi $S = 1$; prin urmare $J = 3, 2, 1$ şi nivelele sunt $^3D_3$, $^3D_2$ şi $^3D_1$. Pentru ^1D, $L = 2$ şi $S = 0$, astfel încât singurul nivel este $^1D_2$. Tripletul de nivele ale lui ^3P este: $^3P_2$, $^3P_1$ şi $^3P_0$, iar singletul este $^1P_1$. Pentru termenul ^3S, există un singur nivel, $^3S_1$ (întrucât $J = 1$), iar termenul de singlet este $^1S_0$.

Comentariu. Motivul pentru care s-a tratat o configuraţie excitată a carbonului este că în configuraţia fundamentală, $2p^2$, principiul lui Pauli interzice astfel de termeni şi este destul de complicat de stabilit care termeni rămîn (^1D, ^3P, ^1S). Adică, există o distincţie între "electroni echivalenţi", care sunt electroni ce ocupă aceeaşi orbitali şi "electroni neechivalenţi", adică electroni care ocupă orbitali diferiţi.

Exerciţiul E13.9. Să se scrie termenii care provin din configuraţiile (a) $2s^1\,2p^1$, (b) $2p^1\,3d^1$.

[(a) $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$; (b) $^3F_4$, $^3F_3$, $^3F_2$, $^1F_3$, $^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^1D_2$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$.]

Cuplajul Russell-Saunders nu se mai menţine când cuplajul spin-orbită este mare (în atomii grei). În acest caz, momentele individuale orbital şi de spin ale electronilor ocupă valori individuale ale lui j; aceste momente se combină apoi într-o valoare J totală mare. Această schemă se numeşte **cuplaj *jj***. De exemplu, într-o configuraţie p^2, valorile individuale ale lui j sunt de 3/2 şi 1/2 pentru fiecare electron. Dacă momentele unghiulare orbital şi de spin sunt puternic cuplate, cel mai bine este să se considere fiecare electron ca o particulă cu momentul unghiular j = 3/2 sau 1/2. Aceste momente totale individuale se cuplează apoi astfel:

$$j_1 = \frac{3}{2} \text{ şi } j_1 = \frac{3}{2} \quad \text{dau} \quad J = 3, 2, 1, 0$$

$$j_1 = \frac{3}{2} \text{ şi } j_2 = \frac{1}{2} \quad \text{dau} \quad J = 2, 1$$

$$j_1 = \frac{1}{2} \text{ şi } j_2 = \frac{3}{2} \quad \text{dau} \quad J = 2, 1$$

$$j_1 = \frac{1}{2} \text{ şi } j_2 = \frac{1}{2} \quad \text{dau} \quad J = 1, 0$$

Pentru atomii grei, pentru care este valabil cuplajul *jj*, cel mai bine este să se discute energiile lor, folosind aceste numere cuantice.

Deşi ar trebui să se folosească cuplajul *jj* pentru atribuirea energiilor atomilor grei, mai pot fi folosite notaţiile simbolurilor termenilor de la cuplajul Russell-Saunders. Pentru a verifica valabilitatea acestui procedeu, trebuie să exminăm modul în care variază energiile stărilor atomice pe măsură ce creşte intensitatea cuplajului spin-orbită. O astfel de **diagramă de corelare** este indicată în Fig. 13.34. Se observă că există o corespondenţă între schemele cuplajului spin-orbită scăzut (cuplajul Russell-Saunders) şi al cuplajului spin-orbită ridicat (cuplajul *jj*) şi de aceea notaţiile deduse prin

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

folosirea schemei Russell-Saunders pot fi folosite şi pentru notaţia schemei stărilor cuplajului *jj*.

Reguli de selecţie

Orice stare a atomului şi orice tranziţie spectrală poate fi specificată folosind simbolurile termenilor. De exemplu, tranziţiile care conduc la dubletul galben al sodiului (arătate în Fig. 13.30) sunt:

$$3p^1\ ^2P_{3/2} \leftarrow 3s^1\ ^2S_{1/2} \quad \text{şi} \quad 3p^1\ ^2P_{1/2} \leftarrow 3s^1\ ^2S_{1/2}$$

Se constată că, prin convenţie, termenul superior precede pe cel inferior. Absorpţiile corespunzătoare vor fi, prin urmare, notate:

$$^3P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2} \quad \text{şi} \quad {}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$$

Am văzut că regulile de selecţie provin din conservarea momentului unghiular în timpul unei tranziţii şi din faptul că un foton are spinul 1. Ele pot fi exprimate prin simbolurile termenilor, întrucât aceştia poartă informaţii asupra momentului unghiular. O analiză detaliată conduce la următoarele reguli:

$$\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1 \quad \text{cu} \quad \Delta l = \pm 1$$
$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{dar} \quad J = 0 \leftarrow|\rightarrow J = 0 \qquad (25)$$

Regula privind ΔS (fără schimbarea spinului total) provine din faptul că lumina nu afectează direct spinul. Regulile privind ΔL şi Δl exprimă faptul că momentul unghiular orbital al unui electron trebuie să varieze (deci $\Delta l = \pm 1$), dar în funcţie de cuplaj aceasta conduce sau nu la o variaţie totală a momentului orbital.

Regulile de selecţie date mai sus se aplică dacă este valabil cuplajul Russell-Saunders (în atomii uşori). Dacă se insistă pentru notarea termenilor atomilor uşori cu simboluri de forma ^3D, atunci se constată că regulile de selecţie treptat nu se mai respectă, pe măsură ce numărul atomic creşte, pentru că numerele cuantice S şi L devin mai prost definite când cuplajul *jj* se verifică mai bine. După cum s-a explicat în ultimul paragraf, simbolurile termenilor Russel-Saunders reprezintă doar un mod convenabil de notare a termenilor atomilor grei: ele nu au nici o relaţie directă cu momentele unghiulare reale ale electronilor într-un atom greu. Din acest motiv, tranziţiile dintre stările de singlet şi triplet (pentru care $\Delta S = \pm 1$), interzise în atomii uşori, sunt permise în atomii grei.

13.9. Efectul câmpurilor magnetice

Momentele unghiulare orbital şi de spin conduc la momente magnetice (reamintim dovada furnizată pentru spinul electronic prin experienţa Stern-Gerlach, §12.8). Se poate aştepta că aplicarea unui câmp magnetic ar trebui să modifice un spectru atomic. Se va stabili mai întâi modul în care este afectat spectrul.

BCU IASI / CENTRUL DE CERCETARE LIBRARY

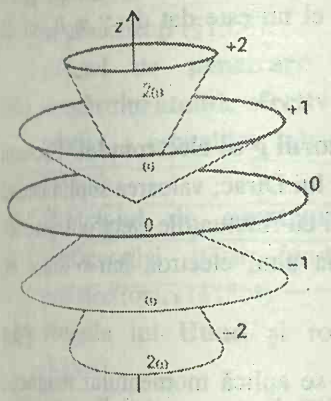


Fig. 13.35. Energiile diferite ale stărilor m_l într-un câmp magnetic sunt reprezentate prin viteze diferite de precesie a vectorilor care reprezintă momentul unghiular.

Momentul magnetic al unui electron

Momentul unghiular orbital al unui electron în jurul axei z (pe care acum o alegem ca direcţia câmpului aplicat) este $m_l\hbar$. Întrucât componenta momentului magnetic pe axa z, μ_z, este proporţională cu momentul unghiular în jurul acelei axe, se poate scrie:

$$\mu_z = \gamma_e m_l \hbar \qquad (26a)$$

unde γ_e este o constantă numită **raportul giromagnetic** al electronului. Dacă momentul magnetic este tratat ca provenind din circulaţia unui electron de sarcină $-e$, atunci teoria electromagnetică standard dă:

$$\gamma_e = -\frac{e}{2m_e} \qquad (26b)$$

Semnul negativ (provenit din semnul sarcinii electronului) arată că momentul magnetic orbital al electronului este antiparalel cu momentul său unghiular orbital (cum s-a arătat în Fig. 13.26). Rezultă că valorile posibile ale lui μ_z sunt:

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e} \times m_l\hbar = -\mu_B m_l \qquad (27a)$$

unde **magnetonul Bohr** μ_B este

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \qquad (27b)$$

Valoarea sa numerică este $9{,}274\times10^{-24}$ JT^{-1}. Magnetonul Bohr este considerat adesea cuanta fundamentală de moment magnetic.

Energia unui moment magnetic într-un câmp magnetic B este[3]:

$$E = -\mu_z B \qquad (28a)$$

Prin urmare, în prezenţa unui câmp magnetic, un electron într-o stare cu numărul cuantic m_l are o contribuţie suplimentară la energia sa dată de:

$$E = \mu_B m_l B \qquad (28b)$$

Aceeaşi expresie, dar cu m_l înlocuit de M_L, se aplică şi când momentul magnetic orbital provine de la mai mulţi electroni.

Un electron p are $l = 1$ şi $m_l = 0, \pm1$. În absenţa unui câmp magnetic, aceste trei stări sunt degenerate. În prezenţa unui câmp, degenerarea este ridicată: starea cu $m_l = +1$ creşte energia cu o cantitate $\mu_B B$, starea cu $m_l = 0$ rămâne neschimbată, iar starea cu $m_l = -1$ coboară cu o cantitate $\mu_B B$:

$$E_{+1} = \mu_B B \qquad E_0 = 0 \qquad E_{-1} = -\mu_B B$$

Energiile diferite provenite din interacţiunea cu un câmp exterior sunt reprezentate uneori de modelul vectorial prin descrierea vectorilor **precesând** sau baleind în jurul conurilor lor (Fig. 13.35) cu viteza de precesie proporţională cu energia stării.

---

[3] Aceasta rezultă din teoria standard a electromagnetismului. B este, de fapt, inducţia magnetică şi se măsoară în tesla, T; se mai foloseşte încă şi unitatea gauss, G : $1\text{T} = 10^4$ G.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

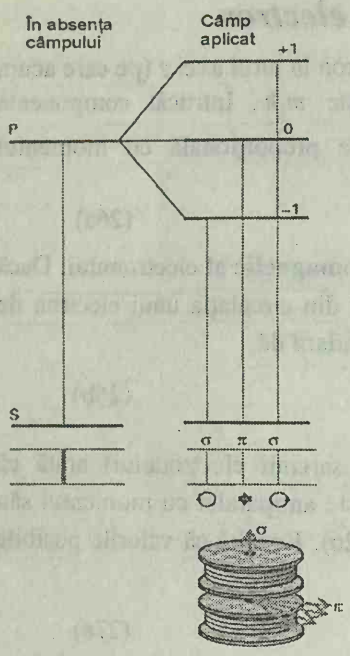


Fig. 13.36. Efectul Zeeman normal. În partea stângă, în absenţa unui câmp magnetic, se observă o singură linie spectrală. La aplicare câmpului magnetic, linia se scindează în trei, cu polarizări diferite. Liniile polarizate circular se numesc "linii σ", liniile plan polarizate se numesc "linii π". Linia observată depinde de orientarea observatorului.

Momentul magnetic de spin al unui electron este proporţional şi cu momentul său unghiular. Cu toate acestea, el nu este dat de $\gamma_e m_s \hbar$, ci de aproximativ dublul acestei valori:

$$\mu_z = g_e \gamma_e m_s \hbar \quad g_e = 2{,}0023 \tag{29}$$

Factorul suplimentar g_e se numeşte **factorul *g* al electronului.** Factorul 2 (diferit de 2,0023) a fost dedus din ecuaţia lui Dirac; valoarea suplimentară 0,0023 provine din interacţiunile electronului cu fluctuaţiile electromagnetice în vidul care înconjoară electronul. Energia unui electron într-o stare m_s într-un câmp magnetic B este:

$$E = -g_e \gamma_e m_s \hbar B = g_e \mu_B m_s B \tag{30}$$

Aceeaşi expresie, dar cu m_s înlocuit cu M_s, se aplică momentului magnetic provenit de la spinul mai multor electroni.

Efectul Zeeman

Efectul Zeeman reprezintă modificarea unui spectru atomic prin aplicarea unui câmp magnetic puternic. În particular, **efectul Zeeman normal** constă în observarea a trei linii în spectru, acolo unde, în absenţa câmpului, există numai una (Fig. 13.36). De fapt scindarea este foarte mică: este necesar un câmp de 2 T (20 kG) pentru a produce o scindare de circa 1 cm^{-1}, care ar putea fi comparată cu numerele de undă tipice ale tranziţiilor optice de 20.000 cm^{-1} şi mai mult.

Mult mai frecvent decât efectul Zeeman normal este **efectul Zeeman anormal**, în care linia iniţială se scindează în mai mult de trei componente. Originea acestei complexităţi este momentul magnetic anormal al spinului electronic, care conduce la un model de scindare mai complicat.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. **Spectrul hidrogenului atomic** şi clasificarea liniilor spectrale în serii (§ 13.1 ec. 1).
2. **Principiul de combinare al lui Ritz** (ec. 3) pentru tranziţii exprimate folosind **termeni** şi **condiţia de frecvenţă Bohr** (ec. 4).
3. Ecuaţia Schrödinger pentru **atomi hidrogenoizi**, separarea mişcărilor interne şi separarea **funcţiei de undă unghiulară** de **funcţia de undă radială.**
4. **Nivele de energie** ale atomilor hidrogenoizi (ec. 12) în funcţie de **numărul cuantic principal.**
5. Măsurarea **energiei de ionizare** a unui atom din **limita seriei** (Exemplul 13.2).
6. **Nivele** şi **subnivele** ale atomilor şi noţiunea de **orbitali atomici** (§13.2).
7. Reprezentarea orbitalilor atomici prin **suprafeţele lor limită** şi **funcţia de distribuţie radială** (§13.2).
8. Forma **orbitalilor *s*,** a **orbitalilor *p*** şi a **orbitalilor *d*** (§13.2).
9. **Reguli de selecţie** ale tranziţiilor spectrale (§13.3) şi reprezentarea tranziţiilor pe o **diagramă Grotrian** (Fig. 13.17).
10. **Aproximaţia orbitală** pentru atomii polielectronici şi **principiul de excluziune al lui Pauli** (§13.4).

11. Conceptul de **înveliş închis** şi de **spini împerecheaţi** (§13.4).
12. Efectul de **penetrare** şi **ecranare** asupra **numărului atomic efectiv** al unui atom şi ordinea relativă a orbitalilor într-un atom polielectronic (§13.4).
13. **Principiul de construire** pentru prevederea configuraţiei stării fundamentale a atomilor polielectronici (§13.4).
14. **Regula lui Hund** şi rolul **corelării de spin** (§13.4).
15. Periodicitatea proprietăţilor atomice şi, în particular, a **energiei de ionizare** (§13.4).
16. Conceptul de orbitali ai **câmpului selfconsistent** ai atomilor polielectronici (§13.5) şi procedeul Harthree-Fock.
17. **Stări de singlet şi de triplet** ale atomilor (§13.6), originea şi efectele **cuplajului spin-orbită** şi **structura fină** a spectrelor (§13.7).
18. Folosirea **seriilor Clebsh-Gordan** pentru deducerea momentului unghiular total al unui sistem combinat (§13.8) şi folosirea **simbolurilor termenilor** pentru a specifica starea unui atom.
19. Schemele de **cuplaj Russsell-Saunders** şi *jj* pentru atomii uşori şi grei şi **regulile de selecţie** pentru tranziţii, când este valabil cuplajul Russell-Saunders (§13.8).
20. **Raportul giromagnetic** al unui electron (ec. 26), **magnetonul Bohr** (ec. 27) şi **factorul** g al unui electron (ec. 29).
21. Energia unui electron într-un câmp magnetic (ec. 30) şi **efectul Zeeman** normal şi anormal (§13.9).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

14 STRUCTURA MOLECULARĂ

Teoria legăturilor de valenţă

14.1. Molecula de hidrogen

14.2. Molecule diatomice homonucleare

14.3. Molecule poliatomice

Teoria orbitalilor moleculari

14.4. Molecula ion de hidrogen

14.5. Structurile moleculelor diatomice

14.6. Mai mult despre notaţii

14.7. Molecule diatomice heteronucleare

Orbitali moleculari pentru sisteme poliatomice

14.8. Diagrame Walsh

14.9. Aproximaţia Hückel

14.10. Teoria benzilor în solide

Verificarea cunoştinţelor

Conceptele dezvoltate în capitolul 13, în special acelea asupra orbitalilor, pot fi extinse, pentru a descrie structurile electronice ale moleculelor. Există două teorii mecanic-cuantice principale ale structurii electronice moleculare. În teoria legăturilor de valenţă, punctul de plecare este conceptul de pereche de electroni puşi în comun. Se va arăta cum se scrie funcţia de undă pentru o astfel de pereche şi cum se poate extinde pentru explicarea structurii unui mare număr de molecule. Teoria introduce conceptele de legături σ şi π, promovare şi hibridizare, folosite pe scară largă în chimie. În teoria orbitalilor moleculari (care cuprinde cea mai mare parte a acestui capitol) conceptul de orbital atomic este extins la acela de orbital molecular, care este o funcţie de undă răspândită peste toţi atomii dintr-o moleculă. Se va arăta cum se construiesc astfel de orbitali moleculari, cum se interpretează şi cum se foloseşte o versiune a principiului de construire pentru a prevedea configuraţiile electronice ale moleculelor.

Teoria orbitalilor moleculari se poate folosi pentru discutarea proprietăţilor unei mari varietăţi de substanţe, într-o manieră unitară. Se va arăta cum se aplică aceasta la molecule poliatomice, unde teoria impune unele caracteristici care să explice forma lor, precum şi la moleculele conjugate. Acestea din urmă pot fi descrise cantitativ pe baza unei scheme aproximative simple. Versiunile extreme ale unor astfel de sisteme delocalizate electronic sunt solidele, în care delocalizarea electronică este practic infinită şi determină proprietăţile de conducţie electrică şi semiconductibilitate.

În acest capitol, se va considera originea tăriei, numărului şi aranjării tridimensionale a legăturilor chimice dintre atomi. Descrierea mecanic-cuantică a legăturilor chimice a ajuns la o înaltă dezvoltare prin folosirea calculatoarelor şi, în prezent, este posibilă analiza structurii moleculelor de aproape orice complexitate. Ne vom concentra pe descrierea mecanic cuantică a **legăturii covalente**, identificată de G.N. Lewis (în 1916, înainte de elaborarea completă a mecanicii cuantice) ca o pereche de electroni puşi în comun de doi atomi vecini. Se va arăta, de asemenea, şi că celălalt tip principal de legătură, **legătura ionică**, în care coeziunea provine din atracţia

coulombiană între ioni cu sarcini opuse, poate fi privit ca un caz limită de legătură covalentă între atomi diferiţi.

În capitolul 13 s-a luat atomul de hidrogen ca specie primitivă, pentru discutarea structurii atomice a atomilor complecşi. În acest capitol se vor folosi cele mai simple molecule, molecula ion de hidrogen, H_2^+ şi molecula de hidrogen, H_2, pentru a introduce caracteristicile esenţiale ale moleculei şi apoi vor fi folosite ca un ghid pentru structurile sistemelor mai complexe.

Toate teoriile structurii moleculare încep cu aceeaşi ipoteză simplificatoare. În timp ce ecuaţia Schrödinger pentru un atom de hidrogen poate fi rezolvată exact, pentru nici o moleculă, chiar pentru H_2^+, nu este posibilă o soluţie exactă, întrucât chiar şi cea mai simplă moleculă constă din trei particule (două nuclee şi un electron). Se adoptă, prin urmare, aproximaţia Born-Oppenheimer, în care se presupune că nucleele, fiind mult mai grele decât electronul, se mişcă relativ lent şi pot fi considerate staţionare, în timp ce electronii se deplasează faţă de acestea. Prin urmare, nucleele pot fi considerate fixe, la o distanţă arbitrară R, şi se rezolvă ecuaţia Schrödinger numai pentru funcţia de undă a electronilor. Aproximaţia este destul de bună pentru molecule în stare fundamentală, întrucât calculele sugerează că nucleele de H_2 se deplasează doar cu 1 pm, în timpul în care electronii parcurg 1000 pm şi deci eroarea făcută, presupunând că nucleele sunt staţionare, este mică. Excepţie fac unele stări excitate ale moleculelor poliatomice şi stările fundamentale ale cationilor; ambele tipuri de specii sunt importante în spectroscopia fotoelectronică (§17.8) şi în spectrometria de masă.

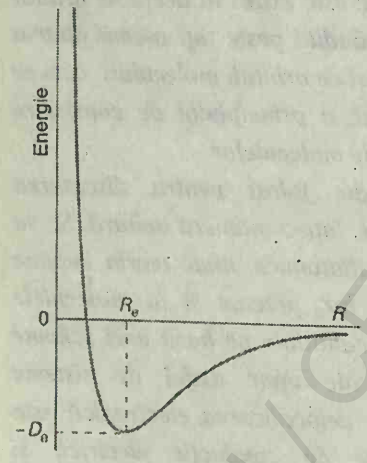


Fig. 14.1. O curbă de energie potenţială moleculară. Lungimea legăturii la echilibru corespunde minimului energiei.

Aproximaţia Born-Oppenheimer ne permite să alegem o distanţă internucleară şi (în principiu) să rezolvăm ecuaţia Schrödinger pentru electronii ce corespund la acea distanţă nucleară. Se poate alege apoi o altă distanţă şi se repetă calculul, ş.a.m.d. În acest fel, se poate analiza modul în care variază energia moleculei cu lungimea legăturii (iar, în moleculele mai complexe, şi cu unghiurile) şi se obţine o **curbă a energiei potenţiale moleculare**. Un exemplu tipic de o astfel de curbă este ilustrat în Fig. 14.1. Ea se numeşte curbă de energie *potenţială*, întrucât curba de energie cinetică a nucleelor este zero (pentru că ele sunt staţionare). Odată curba calculată sau determinată experimental (folosind tehnici spectroscopice descrise în capitolul 16), se poate identifica **lungimea de echilibru a legăturii** (distanţa internucleară la minimul curbei) şi **energia de disociere a legăturii**, D_0, care este strâns legată de adâncimea minimului sub energia corespunzătoare atomilor separaţi la infinit.[1]

[1] Energia de disociere diferă de adâncimea minimului printr-o energie egală cu energia de vibraţie la punctul zero a atomilor legaţi. Dacă adâncimea minimului s-a notat cu D_e şi energia de disociere cu D_0, atunci $D_0 = D_e - \hbar\omega/2$, unde ω este frecvenţa de vibraţie a legăturii.

TEORIA LEGĂTURILOR DE VALENŢĂ

Teoria legăturilor de valenţă descrie fiecare pereche de electroni dintr-o moleculă printr-o funcţie de undă care permite fiecărui electron să se găsească pe ambii atomi uniţi prin legătură. Limbajul introdus în acest paragraf, care include concepte precum spini împerecheaţi, legături σ şi π şi hibridizarea, este folosit pe scară largă peste tot în chimie, mai ales în descrierea proprietăţilor şi reacţiilor compuşilor organici.

14.1. Molecula de hidrogen

Cea mai simplă moleculă cu o legătură de o pereche de electroni este H_2 şi va fi folosită pentru introducerea conceptelor de bază ale teoriei.

Funcţia de undă spaţială

Funcţia de undă pentru un electron pe fiecare din cei doi atomi de hidrogen depărtaţi este:

$$\psi = \psi_{H1sA}(1)\psi_{H1sB}(2)$$

dacă electronul 1 este pe atomul A şi electronul 2 este pe atomul B. Această funcţie de undă este exactă, dacă atomii sunt atât de depărtaţi, încât electronii nu interacţionează unul cu celălalt (§13.4). Când cei doi atomi se află la o distanţă unul de celălalt corespunzătoare legăturii, electronii interacţionează între ei, iar funcţia de undă scrisă mai sus este doar o aproximaţie a funcţiei de undă reale, dar ea reprezintă un punct de plecare acceptabil pentru descrierea legăturii.

Totuşi, există o diferenţă esenţială de care trebuie să se ţină seama când atomii sunt apropiaţi: nu se poate şti dacă la atomul A se află electronul 1 sau 2. Prin urmare, este valabilă şi descrierea prin:

$$\psi = \psi_{H1sA}(2)\psi_{H1sB}(1)$$

în care electronul 2 este pe atomul A şi electronul 1 pe atomul B. Dacă cele două rezultate sunt egal probabile, mecanica cuantică ne indică descrierea stării reale a sistemului ca o suprapunere liniară a funcţiilor de undă pentru fiecare posibilitate (§11.6) şi deci o descriere mai bună a moleculei decât fiecare funcţie de undă în parte este dată de:

$$\psi = \psi_{H1sA}(1)\psi_{H1sB}(2) \pm \psi_{H1sA}(2)\psi_{H1sB}(1)$$

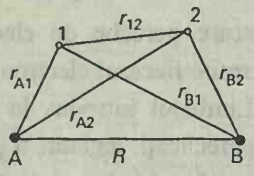
În această etapă, combinaţiile + şi − sunt deseori egal valabile. Cu toate acestea, se va demonstra (în *Justificarea* următoare) că energia minimă corespunde combinaţiei cu semnul + şi deci, **funcţia de undă a legăturii de valenţă** din molecula de H_2 este :

$$\psi = \psi_{H1sA}(1)\psi_{H1sB}(2) + \psi_{H1sA}(2)\psi_{H1sB}(1) \qquad (1)$$

În general, pentru orbitalii notaţi cu *A* şi *B* pentru atomii A şi, respectiv, B, funcţia de undă a legăturii de valenţă pentru o legătură A-B este:

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1) \qquad (2)$$

cu combinaţia liniară luată cu semn pozitiv.



1

JUSTIFICARE

Funcţia de undă a legăturii de valenţă pentru H_2 este o soluţie corespunzătoare a ecuaţiei Schrödinger în care energia potenţială a celor 2 electroni (schema 1) este:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

Primii patru termeni (din paranteză) sunt contribuţiile atractive de la interacţiunea dintre electroni şi nuclee. Termenul rămas este interacţiunea repulsivă dintre cei doi electroni. Energia moleculei se calculează cu ajutorul valorii medii:

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau}$$

folosind pentru Hamiltonian expresia:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 + V$$

unde V este termenul de energie potenţială dat mai sus. Introducând expresia legăturii de valenţă în ecuaţia energiei, se obţine:

$$E_{\pm} = 2E_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

unde semnele + şi – corespund semnelor + şi – din suprapunerea lineară. În această expresie, E_H este energia unui atom de hidrogen, iar J şi K sunt integrale pe funcţiile de undă, care reprezintă interacţiunea electronilor cu nucleele şi repulsia dintre electroni. Mărimea S este integrala de acoperire, $\int \psi_A^* \psi_B d\tau$, care se va discuta mai în detaliu în continuare. Integralele J şi K sunt ambele *negative*, de unde rezultă că energia mai mică se va realiza cu semnul + şi, deci, cu combinaţia legăturii de valenţă dată în ec. 1.

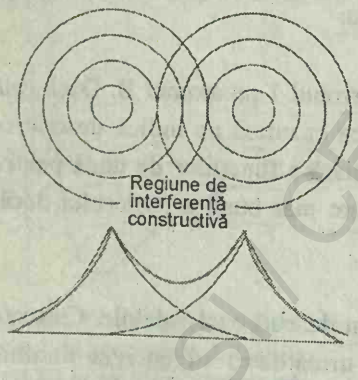


Fig. 14.2. Acoperirea orbitală răspunzătoare de legătura din molecula de hidrogen şi interferenţa constructivă din regiunea internucleară.

Formarea legăturii din H_2 poate fi descrisă ca o consecinţă a faptului că un electron aflat iniţial pe un atom poate trece pe celălalt atom. Ca urmare, există o mare probabilitate ca cei doi electroni, care participă la acest atom cu schimbul, să se afle între cele două nuclee şi, deci, le va lega. Mai exact, modelul ondulatoriu reprezentat prin termenul $\psi_{H1sA}(1)\psi_{H1sB}(2)$ interferă *constructiv* cu acela reprezentat prin contribuţia lui $\psi_{H1sA}(2)\psi_{H1sB}(1)$ şi există o intensificare a valorii funcţiei de undă din regiunea internucleară (Fig. 14.2). Prin urmare, există o probabilitate mai mare de a găsi electronii în regiunea internucleară. Această compunere a două funcţii de undă care contribuie la obţinerea unei regiuni de amplitudine intensificată se numeşte **acoperirea** funcţiilor de undă; ea joacă un rol central în tot acest capitol.

Distribuţia electronică descrisă se numeşte **legătură σ**. O legătură σ are simetrie cilindrică în jurul axei internucleare şi se numeşte astfel pentru că, văzută în lungul axei internucleare, ea seamănă cu o pereche de electroni într-un orbital *s* (iar σ este echivalentul grecesc pentru s). Mai precis, electronii dintr-o legătură σ au momentul orbital zero în jurul axei

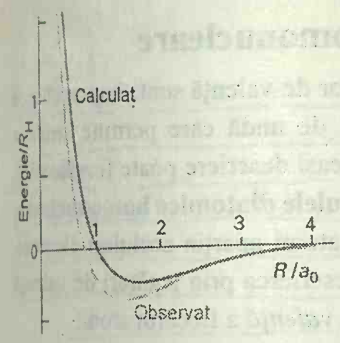


Fig. 14.3. Curbe de energie potenţială moleculară, calculată şi experimentală, pentru H_2. Prima este obţinută din descrierea prin legături de valenţă a moleculei.

internucleare. (Reamintim din paragraful 12.6 că momentul unghiular orbital al unui electron este legat de numărul de noduri unghiulare din funcţia sa de undă; în funcţia de undă a unei legături σ nu există însă noduri unghiulare şi deci are momentul unghiular orbital zero în jurul axei internucleare).

Curba de energie potenţială moleculară pentru H_2 se calculează schimbând distanţa internucleară R şi calculând valoarea medie a energiei pentru fiecare distanţă aleasă. Graficul rezultat este redat în Fig. 14.3. Energia scade sub aceea a doi atomi de H separaţi, pe măsură ce atomii sunt aduşi la distanţa de legătură şi fiecare electron este liber să migreze şi la celălalt atom. Totuşi, scăderea de energie care rezultă din acest proces este contracarată de creşterea de energie de la repulsia coulombiană dintre cele două nuclee încărcate pozitiv. Această contribuţie pozitivă la energie este mare când R devine mic; în consecinţă, curba de energie potenţială totală trece printr-un minim şi urcă spre o valoare puternic pozitivă la distanţe internucleare mici.

Rolul spinului electronic

Până acum, spinul electronic nu a jucat vreun rol, dar într-o descriere chimică a legăturii covalente, spinii celor doi electroni sunt împerecheaţi. Originea rolului spinului provine din faptul că *funcţia de undă dată în ecuaţia 2 se poate forma numai cu o pereche de electroni de spin opus.* Astfel, împerecherea spinilor nu este o consecinţă, ci este un mod de realizare a unei funcţii de undă (şi a distribuţiei de probabilitate pe care o implică) ce corespunde unei energii joase.

JUSTIFICARE

S-a arătat în *Anexa* 12 că principiul lui Pauli impune schimbarea semnului funcţiei de undă a doi electroni la permutarea acestora. Funcţia de undă totală a legăturii de valenţă este:

$$\Psi(1,2) = \{A(1)B(2) + A(2)B(1)\}\sigma(1,2)$$

unde σ reprezintă componenta de spin a funcţiei de undă. La schimbarea între cifrele 1 şi 2, această funcţie de undă devine:

$$\Psi(2,1) = \{A(2)B(1) + A(1)B(2)\}\sigma(2,1)$$
$$= \{A(1)B(2) + A(2)B(1)\}\sigma(2,1)$$

Dar principiul lui Pauli cere ca $\Psi(2,1) = -\Psi(1,2)$, care este satisfăcută numai dacă $\sigma(2,1) = -\sigma(1,2)$. Combinarea a doi spini care au această proprietate este:

$$\sigma(1,2) = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$$

ceea ce corespunde la spini electronici *împerecheaţi* (vezi *Anexa 12*).Prin urmare, se conchide că starea de energie inferioară (şi deci formarea unei legături chimice) este realizată dacă spinii electronici sunt împerecheaţi.

BCU IAŞI / CENTRUL DE RESURSE PENTRU ÎNVĂŢĂMÂNT

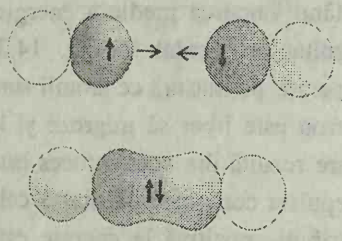


Fig. 14.4. Împerecherea spinilor a doi electroni din orbitali *p* conduce de asemenea la formarea unei legături σ, că urmare a acoperirii orbitalilor cu simetrie cilindrică în jurul axei internucleare.

14.2. Molecule diatomice homonucleare

Trăsăturile esenţiale ale teoriei legăturilor de valenţă sunt: împerecherea spinilor electronici şi formarea unei funcţii de undă care permite ambilor electroni să se găsească la fiecare atom. Aceeaşi descriere poate fi aplicată şi la molecule mai complicate, cum sunt **moleculele diatomice homonucleare**, care sunt molecule diatomice în care ambii atomi aparţin aceluiaşi element. De exemplu, azotul: N_2. Pentru a construi descrierea prin legături de valenţă a N_2, considerăm configuraţia electronilor de *valenţă* a fiecărui atom:

N $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

Convenţional, se ia axa *z* ca axă internucleară şi deci se poate imagina fiecare atom ca având un orbital $2p_z$ orientat spre un orbital $2p_z$ al celuilalt atom (Fig. 14.4), cu orbitalii $2p_x$ şi $2p_y$ perpendiculari pe axă. O legătură σ este formată atunci prin împerecherea spinilor celor doi electroni din orbitalii $2p_z$ opuşi. Funcţia sa de undă spaţială are forma:

$$\psi = \psi_{N2p_zA}(1)\psi_{N2p_zB}(2) + \psi_{N2p_zA}(2)\psi_{N2p_zB}(1)$$

şi există o interferenţă constructivă între cele două componente în regiunea internucleară.

Orbitalii *p* rămaşi nu pot forma legături σ, întrucât ei nu au o simetrie cilindrică în jurul axei internucleare. În schimb, electronii din ei pot forma două **legături π**. O legătură π provine din împerecherea spinilor electronilor din doi orbitali *p* apropiaţi paralel şi se numeşte astfel pentru că, văzută în lungul axei internucleare, o legătură π seamănă cu o pereche de electroni într-un orbital *p* (iar π provine de la echivalentul grecesc pentru p). Mai precis, un electron într-o legătură π are o unitate de moment unghiular orbital pe axa internucleară, întrucât funcţia de undă are un nod unghiular.

În N_2 există două legături π: una este formată prin împerecherea spinilor din doi orbitali $2p_x$ învecinaţi, iar cealaltă prin împerecherea spinilor din doi orbitali $2p_y$ învecinaţi. Modul global de legare în N_2 este, prin urmare, o legătură σ plus două legături π (Fig. 14.5), în acord cu structura sa Lewis: N≡N.

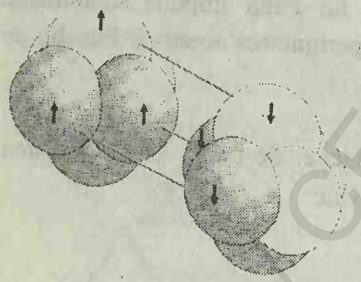


Fig. 14.5. Descrierea prin legături de valenţă a legăturilor din N_2. Electronii din doi orbitali N $2p_z$ se împerechează pentru a forma o legătură σ, iar electronii din orbitalii $2p_x$ şi $2p_y$ de pe fiecare atom de N (perpendiculari pe legătură) se împerechează pentru a forma două legături π.

Exemplul 14.1. *Descrierea structurii legăturilor de valenţă ale unei molecule diatomice*

Să se descrie starea fundamentală a legăturilor de valenţă în molecula de Cl_2.

Metoda. Se începe prin scrierea configuraţiei electronilor de valenţă a atomilor şi se decide apoi care electroni pot fi împerecheaţi când atomii se află la o distanţă în cadrul lungimii legăturii.

Rezolvare. Configuraţia electronică a stării fundamentale a unui atom de Cl este [Ne] $3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$. Această configuraţie sugerează că se poate forma o legătură σ între cei doi atomi prin împerecherea spinilor electronilor din orbitalii $3p_z$. Cei şase electroni de valenţă formaţi pe fiecare atom nu sunt implicaţi în legătură. Această

descriere este compatibilă cu structura Lewis $:\ddot{\underset{\ddot{}}{\text{Cl}}}\text{-}\ddot{\underset{\ddot{}}{\text{Cl}}}:$. Funcţia de undă a legăturilor de valenţă pentru perechea de legătură este:

$$\psi = \psi_{Cl3p_zA}(1)\,\psi_{Cl3p_zB}(2) + \psi_{Cl3p_zA}(2)\,\psi_{Cl3p_zB}(1)$$

Exerciţiul E14.1. Să se descrie starea fundamentală a HCl pe baza legăturilor de valenţă. $[\psi = \psi_{H1s}(1)\,\psi_{Cl3p_z}(2) + \psi_{H1s}(2)\,\psi_{Cl3p_z}(1)]$

14.3. Molecule poliatomice

Conceptul de formare a legăturilor prin împerecherea electronilor şi acoperirea orbitalilor pentru a forma legături σ şi π poate fi extins uşor la specii poliatomice. Fiecare legătură σ dintr-o moleculă poliatomică este formată prin împerecherea spinilor electronilor din orice orbitali atomici cu simetrie cilindrică în jurul axei internucleare relevante. La fel, legăturile π se formează prin împerecherea electronilor care ocupă orbitali atomici de simetrie corespunzătoare. Aceasta devine clar dacă se analizează, de exemplu, structura electronică a H_2O.

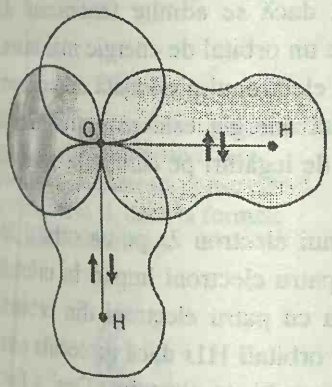


Fig. 14.6 Cea mai simplă descriere a legăturii de valenţă a H_2O în care cele două legături σ sunt formate prin împerecherea spinilor dintre electronii din orbitalii H1*s* şi O2*p*. Deşi modelul prevede o moleculă cu legăturile în unghi drept, acest lucru este incorect.

Configuraţia electronilor de valenţă ai unui atom de O este $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Cei doi electroni impari din orbitalii O 2*p* se pot împerechea cu câte un electron dintr-un orbital H 1*s* şi fiecare astfel de combinare conduce la formarea unei legături σ (fiecare legătură are simetrie cilindrică faţă de direcţia internucleară O-H respectivă). Întrucât orbitalii $2p_y$ şi $2p_z$ sunt situaţi la 90° unul faţă de celălalt, cele două legături σ se află la 90° una faţă de cealaltă (Fig. 14.6). Se poate deci prevedea că H_2O ar trebui să fie o moleculă unghiulară, ceea ce şi este. Cu toate acestea, modelul prevede un unghi între legături de 90°, în timp ce, în realitate, unghiul dintre legături este de 104°.

Exemplul 14.2. *Prevederea formei unei molecule folosind teoria legăturilor de valenţă*

Să se dea o descriere prin legături de valenţă a NH_3 şi să se prevadă unghiul dintre legăturile moleculei pe baza acestei descrieri.

Metoda. Se scrie configuraţia electronică a stării fundamentale a unui atom de N şi se decide care electroni şi orbitali pot fi folosiţi pentru a forma legături. Din aranjarea spaţială a acelor orbitali din atomi se va deduce apoi forma moleculei rezultate.

Rezolvare. Configuraţia electronilor de valenţă a unui atom de N este:

N $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

Această configuraţie sugerează că cei trei atomi de H pot forma legături prin împerecherea spinilor cu electronii din cei trei orbitali 2*p* semiocupaţi. Ultimii sunt perpendiculari şi deci se prevede o moleculă piramidală cu unghiul de legătură de 90°.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

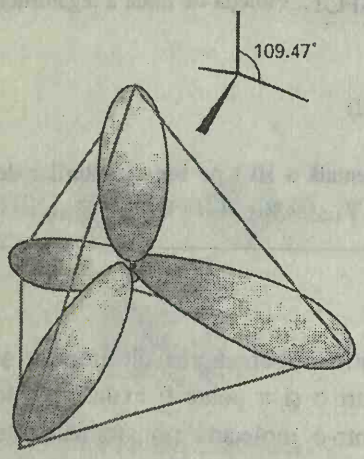


Fig. 14.7. Cei patru orbitali atomici echivalenţi, hibridizaţi sp^3, orientaţi tetraedric. Unghiul dintre axele legăturii este de 109,47°.

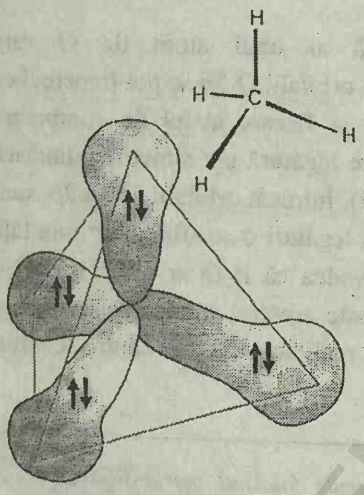


Fig. 14.8. Cele patru legături σ echivalente formate când un electron dintr-unul din orbitalii hibridizaţi din Fig. 14.7 se împerechează cu câte un electron dintr-un orbital H1*s*. Forma rezultată concordă cu forma cunoscută a moleculei de CH_4.

Comentariu. Molecula este piramidă trigonală, dar unghiul experimental este de 107°. Originea acestei discrepanţe va fi discutată mai jos.

Exerciţiul E14.2. Să se folosească argumentele legăturilor de valenţă pentru a sugera forma pentru molecula de peroxid de hidrogen, H_2O_2.

[Fiecare legătură H-O-O la 90°]

Promovare

O deficienţă aparentă a teoriei legăturilor de valenţă este incapacitatea sa de a explica tetravalenţa carbonului (capacitatea sa de a forma patru legături). Configuraţia stării fundamentale a C este $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, care sugerează că un atom de carbon ar fi capabil să formeze doar *două* legături, nu patru. Această deficienţă este depăşită dacă se admite fenomenul de **promovare**, adică excitarea unui electron pe un orbital de energie mai mare, din cadrul aceluiaşi nivel. Deşi promovarea electronului necesită un consum de energie, ea este favorizată, dacă această energie este mai mult decât recuperată prin tăria sau numărul mai mare de legături pe care le permite să se formeze.

În carbon, de exemplu, promovarea unui electron 2*s* pe un orbital 2*p* conduce la configuraţia $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, cu patru electroni impari în orbitali separaţi. Aceşti electroni se pot împerechea cu patru electroni din orbitali furnizaţi de alţi patru atomi (cum sunt patru orbitali H1*s* dacă molecula este CH_4) şi formează deci patru legături σ de perechi de electroni. Deşi a fost necesară energie pentru promovarea electronului, ea este mai mult decât recuperată prin capacitatea atomului de a forma patru legături, în loc de două legături ale atomului nepromovat. Promovarea şi formarea a patru legături este o trăsătură caracteristică a carbonului, deoarece energia de promovare este destul de mică; electronul promovat părăseşte un orbital 2*s* dublu ocupat şi intră pe un orbital 2*p* vacant, îndepărtând deci în mare măsură, repulsia electron-electron la care este supus în primul orbital.

Hibridizarea

Descrierea legăturilor în CH_4 (şi omologii săi) este însă incompletă, deoarece ar părea că implică prezenţa a trei legături σ de un tip (formate din orbitalii H1*s* şi C2*p*) şi o a patra legătură σ de un caracter cu totul diferit (formată din H1*s* şi C2*s*). Această problemă este depăşită, ţinând seama că distribuţia densităţii electronice în atomul promovat este echivalentă cu densitatea electronică, în care fiecare electron ocupă un **orbital hibrid**, format prin interferenţa dintre orbitalii C2*s* şi C2*p*. Originea hibridizării poate fi apreciată considerând cei patru orbitali atomici, care sunt unde centrate pe nucleu, ca nişte cercuri răspândite dintr-un singur punct pe suprafaţa unui lac; undele interferă distructiv şi constructiv în diferite regiuni şi conduc la patru forme noi.

BCU IAŞI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

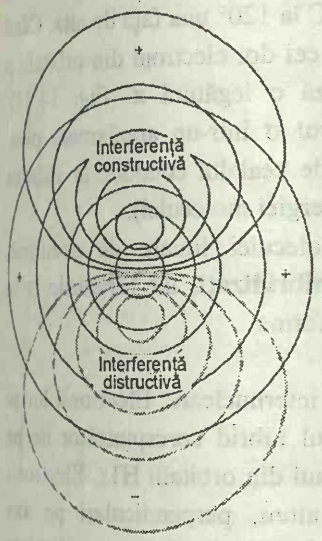


Fig. 14.9. Regiunile funcţiei de undă pozitive şi negative care conduc la interferenţă constructivă şi distructivă şi, deci, la formele orbitalilor hibridizaţi.

Combinaţiile liniare specifice care conduc la patru orbitali hibrizi echivalenţi sunt:

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z \qquad h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$
$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z \qquad h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

Ca urmare a interferenţei constructive şi distructive dintre orbitalii componenţi, fiecare orbital constă dintr-un lob mare orientat în direcţia vârfului unui tetraedru regulat (Fig. 14.7); unghiul dintre axele orbitalilor hibrizi este unghiul tetraedric, de 109,47°. Întrucât fiecare hibrid este construit dintr-un orbital *s* şi trei orbitali *p*, el se numeşte **orbital hibridizat** sp^3.

Acum este uşor de arătat modul în care descrierea cu legături de valenţă a unei molecule de metan conduce la o moleculă tetraedrică ce conţine patru legături C-H *echivalente*. Fiecare orbital hibrid al atomului de C promovat conţine câte un singur electron impar; un electron H1*s* se poate împerechea cu fiecare dintre ei, conducând la o legătură σ orientată în direcţie tetraedrică. De exemplu, funcţia de undă pentru legătura formată de orbitalul hibridizat h_1 şi orbitalul $1s_A$ (cu funcţia de undă notată *A*) este:

$$\psi = h_1(1)A(2) + h_1(2)A(1)$$

Întrucât fiecare orbital hibridizat sp^3 are aceeaşi compoziţie, toate cele patru legături σ sunt identice, în afară de orientarea lor spaţială (Fig. 14.8).

O trăsătură importantă a hibridizării este aceea că un orbital hibrid are un pronunţat caracter orientat, în sensul că el are o amplitudine intensificată în regiunea internucleară, unde acoperirea este apreciabilă. Acest caracter orientat provine din interferenţa constructivă dintre orbitalul *s* şi lobii pozitivi ai orbitalilor *p* (Fig. 14.9). Ca urmare a acestui caracter orientat, intensitatea legăturii este mai mare decât pentru un orbital *s* sau *p* singur. Această tărie crescută a legăturii este un alt factor care ajută la recuperarea energiei de promovare.

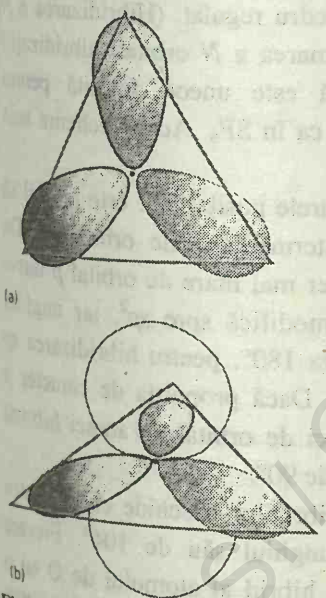


Fig. 14.10. (a) Cei trei orbitali echivalenţi sp^2 formaţi prin amestecarea unui orbital *s* şi a doi orbitali *p*. Unghiul dintre hibrizii învecinaţi este de 120°. (b) Orbitalul *p* nehibridizat este perpendicular pe planul în care se află cei trei orbitali hibridizaţi.

Hibridizarea poate fi folosită şi pentru descrierea structurii moleculei de etenă, $H_2C{=}CH_2$ şi a rigidităţii la torsiune a dublelor legături. Molecula de etenă este plană, cu unghiurile legăturilor HCH şi HCC apropiate de 120°. Pentru a reproduce structura legăturilor σ, care impune aranjarea perechilor de electroni, fiecare atom de carbon este promovat la o configuraţie $2s^1 2p^3$. Dar, în loc de a folosi toţi cei patru orbitali pentru a forma hibrizi, se formează **orbitali hibridizaţi** sp^2 prin suprapunerea unui orbital *s* şi a *doi* orbitali *p*. După cum se arată în Fig. 14.10, cei trei orbitali hibridizaţi:

$$h_1 = s + \sqrt{2}p_y \qquad h_2 = s + \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \qquad h_3 = s - \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y$$

sunt situaţi într-un plan şi orientaţi spre vârfurile unui triunghi echilateral. (Forma detaliată a acestor hibrizi este justificată mai jos.) Cel de al treilea orbital 2*p* ($2p_z$) nu este inclus în hibridizare, iar axa sa este perpendiculară pe planul în care se află hibrizii.

Structura moleculei de etenă poate fi acum descrisă astfel. Fiecare din atomii de C sp^2-hibridizaţi formează trei legături σ prin împerecherea

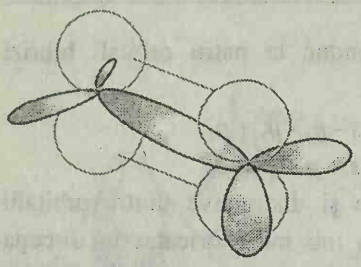


Fig. 14.11. Modul de legare într-o dublă legatură carbon-carbon. Un hibrid sp^2 de pe fiecare atom se acoperă cu vecinul său, pentru a forma o legătură σ, iar hibrizii sp^2 rămaşi formează legături σ cu atomii învecinaţi. Formarea legăturii σ carbon- carbon aduce cei doi orbitali $2p$ nehibridizaţi într-o poziţie în care ei se pot acoperi, pentru a forma o legătură π.

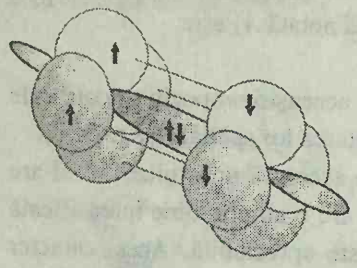


Fig. 14.12. Modul de legare într-o legătură triplă carbon-carbon. Un hibrid *sp* de pe fiecare atom se acoperă cu vecinul său pentru a forma o legatură σ, iar hibrizii *sp* rămaşi formează legături σ cu atomii învecinaţi. Cei doi orbitali $2p$ perpendiculari de pe fiecare atom sunt aduşi într-o poziţie în care se pot acoperi pentru a forma două legături π.

Tabelul 14.1. Unele scheme de hibridizare

Număr de coordinare	Forma	Hibridizare
2	Liniară	sp
3	Plan trigonală	sp^2
4	Tetraedrică	sp^3
5	Bipiramidală	sp^3d
6	Octaedrică	sp^3d^2

spinilor fie cu hibridul h_1 al celuilalt atom de C, fie cu orbitalii H1*s*. Cadrul σ constă prin urmare din legăturile σ C-H şi C-C la 120° una faţă de alta. Când cele două grupe CH_2 se află în acelaşi plan, cei doi electroni din orbitalii *p* nehibridizaţi se pot împerechea şi formează o legătură π (Fig. 14.11). Formarea acestei legături π blochează cadrul σ într-un aranjament plan, întrucât orice rotire a unei grupe CH_2 faţă de cealaltă conduce la slăbirea legăturii π (şi, în consecinţă, la o creştere a energiei moleculei).

O descriere similară se aplică şi moleculei liniare de acetilenă, H-C≡C-H, dar acum atomii de C sunt ***sp* hibridizaţi**, iar legăturile σ se formează folosind orbitalii atomici hibrizi de forma:

$$h_1 = s + p_z \qquad h_2 = s - p_z$$

Aceşti doi orbitali sunt situaţi în lungul axei internucleare. Electronii lor se împerechează fie cu un electron din orbitalul hibrid corespunzător de pe celălalt atom de C, fie cu un electron dintr-unul din orbitalii H1*s*. Electronii din cei doi orbitali *p* rămaşi pe fiecare atom, perpendiculari pe axa moleculară, se împerechează pentru a forma două legături π perpendiculare (ca în Fig. 14.12).

Alte scheme de hibridizare, îndeosebi acelea ce includ orbitali *d*, se folosesc pentru a explica (sau sunt compatibile cu) alte geometrii moleculare. De exemplu, hibridizarea sp^3d^2 conduce la şase orbitali hibridizaţi echivalenţi orientaţi spre vârfurile unui octaedru regulat. (Hibridizarea a *N* orbitali atomici conduce întotdeauna la formarea a *N* orbitali hibridizaţi.) Această schemă de hibridizare octaedrică este uneori folosită pentru explicarea structurii moleculelor octaedrice, ca în SF_6. Aceste scheme sunt prezentate în tabelul 14.1.

Schemele "pure" din tabel nu sunt singurele posibilităţi: este posibil să se formeze orbitali hibrizi cu proporţii intermediare ale orbitalilor. De exemplu, pe măsură ce se include un caracter mai mare de orbital *p* într-o schemă de hibridizare *sp*, hibridizarea se modifică spre sp^2, iar unghiul dintre orbitalii hibrizi variază continuu, de la 180°, pentru hibridizarea *sp* pură, la 120°, pentru hibridizarea sp^2 pură. Dacă proporţia de caracter *p* continuă să crească (prin reducerea proporţiei de orbital *s*), atunci hibrizii devin orbitali *p* puri, făcând între ei unghiuri de 90°.

Posibilitatea de variere a compoziţiei hibrizilor deschide calea pentru explicarea formei moleculei de H_2O, cu unghiul său de 104°. Fiecare legătură σ O-H se formează dintr-un orbital hibrid al atomului de O cu o compoziţie situată între *p* pur (care conduce la un unghi între legături de 90°) şi sp^3 pur (care ar conduce la un unghi de legătură de 109,5°). De ce este adoptată o anumită hibridizare şi un anumit unghi între legături se poate răspunde prin calcularea energiei moleculelor pe măsura modificării unghiului dintre legături, astfel încât să corespundă energiei minime a moleculei.

Construirea orbitalilor hibridizaţi

Se va arăta acum modul în care se combină orbitalii *s* şi *p* ai unui singur atom în hibrizi identici cu un anumit unghi între ei. Scopul este de a construi orbitali hibrizi (a) echivalenţi, dar (b) distincţi spaţial. Aceste restricţii se traduc prin formarea hibrizilor orbitalilor *s*, p_x şi p_y (unde planul *xy* este planul în care se situează orbitalii hibrizi), care (a) au aceeaşi compoziţie (în sensul că au aceleaşi proporţii în caracterul *s* şi *p*) şi (b) sunt **ortogonali**, în sensul că un orbital hibridizat are acoperirea zero cu altul:

$$S = \int \psi_A^* \psi_B d\tau = 0 \qquad (3)$$

unde *S* este **integrala de acoperire**. Valoarea lui *S* poate fi privită ca o măsură a similitudinii funcţiilor de undă ψ_A şi ψ_B. Dacă cele două funcţii de undă sunt identice (şi normate), atunci $S = 1$. Dacă un orbital este orbital *s*, iar celălalt este un orbital *p* pe acelaşi atom, atunci $S = 0$, iar cele două funcţii de undă sunt cu totul diferite (adică, ortogonale, ca două linii perpendiculare).

Exemplul 14.3. *Analiza ortogonalităţii orbitalilor*

Să se confirme că un orbital $2p_x$ este ortogonal cu un orbital $2p_y$ al aceluiaşi atom.

Metoda. Trebuie să evaluăm integrala:

$$S = \int \psi_{2p_x} \psi_{2p_y} d\tau$$

şi se poate face aceasta notând că:

$$\psi_{2p_x} = xf(r) \qquad \psi_{2p_y} = yf(r)$$

şi exprimând orbitalii în coordonate polare sferice.

Rezolvare. În coordonate sferice:

$$\psi_{2p_x} = rf(r)\sin\theta\cos\phi \qquad \psi_{2p_y} = rf(r)\sin\theta\sin\phi$$

Tot ce trebuie să arătăm este că integrala pe unul din unghiuri se anulează. Cei doi orbitali diferă prin dependenţa lor de ϕ şi deci se începe cu această integrală:

$$S \propto \int_0^{2\pi} \cos\phi \sin\phi \, d\phi = 0$$

Comentariu. Toate armonicele sferice sunt mutual ortogonale, astfel că toţi orbitalii atomici hidrogenoizi sunt mutual ortogonali atât timp cât ei aparţin aceluiaşi atom.

Exerciţiul E14.3. Să se arate că $3d_{xy}$ este ortogonal cu $2p_x$.

Doi orbitali O2*p* din H_2O sunt ortogonali şi orientaţi la 90° unul faţă de celălalt. Când se amestecă şi caracter O2*s* în procesul hibridizării, ei nu mai sunt ortogonali (ei sunt similari în ponderea de a avea un caracter O2*s* comun). Numai dacă hibrizii se îndepărtează unul de celălalt, reducând astfel

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

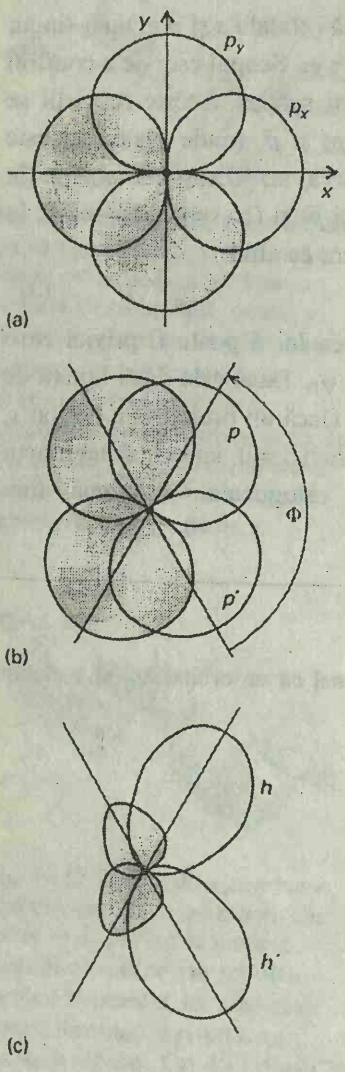


Fig. 14.13. (a) Doi orbitali p ortogonali. (b) Orbitalii p şi p' pot fi exprimaţi prin combinaţii liniare de p_x şi p_y, dar combinaţiile nu sunt ortogonale. (c) Hibrizii ortogonali obţinuţi prin amestecarea caracterului s în p şi p'.

asemănarea lor spaţială, ei pot deveni din nou distincţi. Prin urmare, se poate anticipa că, cu cât este mai mare unghiul dintre hibrizi, cu atât conţinutul lor în orbital s este mai mare.

Relaţia dintre proporţia de caracter s şi unghiul dintre hibrizi poate fi exprimată cantitativ. Dacă cei doi orbitali hibrizi se scriu:

$$h = as + bp \qquad h' = as + bp'$$

atunci coeficientul a este legat de unghiul ϕ dintre hibrizi prin:

$$a^2 = \frac{\cos\phi}{\cos\phi - 1} \tag{4}$$

În concordanţă cu interpretarea convenţională a funcţiilor de undă, a^2 este probabilitatea ca electronul din fiecare din orbitalii hibrizi să posede un caracter de orbital s. (Probabilitatea ca electronul să aibă caracter p este $b^2 = 1-a^2$.)

JUSTIFICARE

Presupunem că vrem să construim un orbital p orientat în lungul unei linii care face un unghi $\phi/2$ cu axa x (Fig. 14.13). Atunci, combinarea cerută a orbitalilor p este[2] :

$$p = p_x \cos\frac{\phi}{2} + p_y \sin\frac{\phi}{2}$$

Orbitalul echivalent orientat în lungul lui $-\phi/2$ este:

$$p' = p_x \cos\frac{\phi}{2} - p_y \sin\frac{\phi}{2}$$

Deşi orbitalii p_x şi p_y sunt mutual ortogonali şi normalizaţi, aceste două combinaţii nu sunt ortogonale:

$$\int pp'\,d\tau = \int (p_x \cos\frac{\phi}{2} + p_y \sin\frac{\phi}{2})(p_x \cos\frac{\phi}{2} - p_y \sin\frac{\phi}{2})\,d\tau$$

$$= \cos^2\frac{\phi}{2}\int p_x^2\,d\tau - \sin^2\frac{\phi}{2}\int p_y^2\,d\tau$$

$$= \cos^2\frac{\phi}{2} - \sin^2\frac{\phi}{2} = \cos\phi$$

Integrala se anulează numai dacă $\phi = 90°$.

Să adăugăm acum caracter s. Aceeaşi proporţie trebuie să fie adăugată ambilor orbitali (astfel încât hibrizii să rămână echivalenţi). Prin urmare, se scrie:

$$h = as + bp \qquad h' = as + bp'$$

Coeficienţii a şi b pot fi găsiţi impunând hibrizilor să satisfacă două condiţii. Una este cerinţa ca hibrizii să fie normalizaţi:

$$\int h^2\,d\tau = a^2\int s^2\,d\tau + b^2\int p^2\,d\tau + 2ab\int sp\,d\tau = a^2 + b^2 = 1$$

[2] Un orbital p_x este proporţional cu $x = r\cos\phi$, iar un orbital p_y este proporţional cu $y = r\sin\phi$. Un orbital p orientat în lungul liniei cu $\phi/2$ este proporţional cu $\cos(\phi - \phi/2)$, întrucât este ca un orbital p_x, dar rotit cu un unghi de $\phi/2$. Atunci, se notează că:

$$p(\phi) \propto \cos\left(\phi - \tfrac{\phi}{2}\right) \propto \cos\phi\cos\tfrac{\phi}{2} + \sin\phi\sin\tfrac{\phi}{2} \propto p_x\cos\tfrac{\phi}{2} + p_y\sin\tfrac{\phi}{2}$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

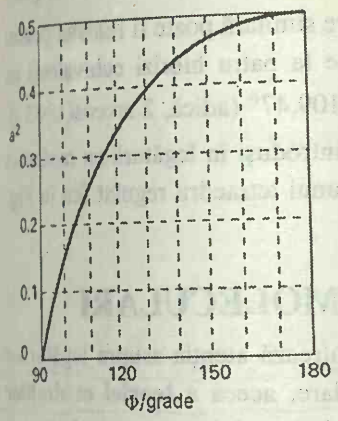


Fig. 14.14. Variaţia caracterului *s* cu unghiul dintre doi hibrizi echivalenţi, calculaţi folosind ec. 4. Caracterul *p* este $1-a^2$.

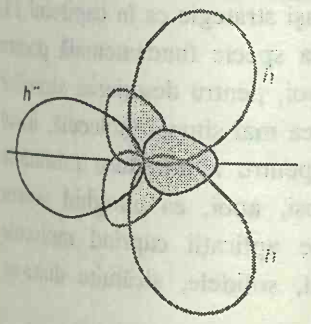


Fig. 14.15. Trei orbitali atomici ortogonali hibridizează pentru a da trei orbitali hibrizi ortogonali. Orbitalul de pe axa *x* este cel de-al treilea, compoziţia sa fiind dată de ecuaţia 5.

(Orbitalii *s* şi *p* sunt normalizaţi individual şi mutual ortogonali.) A doua cerinţă este ca hibrizii să fie distincţi, adică ortogonali:

$$\int hh'\mathrm{d}\tau = \int (as+bp)(as+bp')\mathrm{d}\tau =$$

$$= a^2\int s^2\mathrm{d}\tau + b^2\int pp'\mathrm{d}\tau + ab\int (sp+sp')\mathrm{d}\tau$$

$$= a^2 + b^2\int pp'\mathrm{d}\tau = a^2 + b^2\cos\phi = 0$$

Combinând aceste două rezultate, se obţine:

$$a^2 = \frac{\cos\phi}{\cos\phi - 1}$$

Ecuaţia 4 este reprezentată în Fig. 14.14. Ea arată că, pe măsură ce unghiul dintre hibrizi, ϕ, creşte de la 90° la 180°, caracterul lor *s* creşte de la $a^2 = 0$ (*p* pur) la $a^2 = 0{,}5$ (un amestec 50:50 de *s* şi *p*).

Exemplul 14.4. *Să se calculeze compoziţia orbitalilor hibridizaţi*

Să se calculeze hibridizarea legăturilor O-H din H_2O, care are un unghi de legătură de 104°.

Metoda. Se poate calcula caracterul *s* al unui hibrid din ecuaţia 4, iar caracterul său *p* din $1 - a^2$. Hibrizii se notează adesea $s^{a^2}p^{b^2}$. Când ϕ = 104°, $\cos\phi = -0{,}24$; deci a^2=0,19. Caracterul *p* al hibridului este prin urmare 0,81 şi se poate nota $s^{0,19}p^{0,81}$.

Comentariu. Notăm că hibrizii nu trebuie să fie de compoziţie integrală (ca în sp^3). Coeficienţii sunt rădăcinile pătrate din 0,19 şi 0,81 şi, deci, funcţiile de undă ale hibrizilor sunt de forma $0{,}44s + 0{,}90p$, unde *p* este un orbital *p* orientat de la O la H.

Exerciţiul E14.4. Care este hibridizarea pentru un unghi de legătură de 120°?

[$s^{\frac{1}{3}}p^{\frac{2}{3}}$, sau, în rapoarte, sp^2]

Combinarea lineară a trei orbitali atomici conduce la trei orbitali hibrizi ortogonali (Fig. 14.15). Cel de-al treilea hibrid este $a's + b'p''$, unde p'' este un orbital orientat în lungul lui $-x$ (deci, $p'' = -p_x$). Normarea impune ca:

$$a'^2 + b'^2 = 1$$

iar ortogonalitatea acestui hibrid cu ceilalţi doi cere ca:

$$aa' + bb'\cos\frac{\phi}{2} = 0$$

După o mică rearanjare, aceste condiţii conduc la:

$$a'^2 = \frac{1+\cos\phi}{1-\cos\phi} \qquad (5)$$

pentru caracterul *s* al acestui orbital neliant, cu o pereche neparticipantă. Pentru H_2O, $a'^2 = 0{,}61$, ceea ce implică 61% caracter *s* şi un orbital hibrid de forma $0{,}78s + 0{,}62p$.

Hibrizii sp^2 discutaţi anterior sunt un caz special al setului de trei orbitali hibridizaţi analizaţi. Toţi cei trei orbitali hibrizi sp^2 sunt echivalenţi, iar unghiurile dintre ei sunt de 120°. Rezultă că fiecare hibrid are o compoziţie

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de forma $s+\sqrt{2}p$ şi este orientat spre vârfurile unui triunghi echilateral (cum s-a arătat mai sus în Fig, 14.10a). O abordare similară poate fi folosită pentru a arăta că baza ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) conduce la patru hibrizi echivalenţi cu compoziţia $s + \sqrt{3}p$, care fac un unghi de 109,47° (adică, 2 arccos($1/\sqrt{3}$)). Aceste combinaţii sunt orbitalii hibrizi sp^3 introduşi în legătură cu molecula de CH_4 şi care sunt orientaţi spre vârfurile unui tetraedru regulat (ca în Fig. 14.7).

TEORIA ORBITALILOR MOLECULARI

Teoria legăturilor de valenţă îşi concentrează atenţia asupra legăturilor individuale din molecule. Într-o altă abordare, aceea a **teoriei orbitalilor moleculari**, se acceptă că electronii nu trebuie priviţi ca aparţinând unor legături particulare, ci că ei ar trebui să fie trataţi ca răspândiţi pe întreaga moleculă. Această teorie a fost mult mai dezvoltată dacât teoria legăturilor de valenţă şi furnizează limbajul larg folosit în tratările moderne ale legăturii în molecule mici anorganice, combinaţiile complexe ale metalelor d şi în solide. Pentru a o introduce, vom urma aceeaşi strategie ca în capitolul 13, unde s-a ales atomul de H, unielectronic, ca specie fundamentală pentru discutarea structurii atomice şi dezvoltată, apoi, pentru descrierea atomilor polielectronici. În acest capitol, se va alege cea mai simplă moleculă, ionul molecular de hidrogen, unielectronic, H_2^+, pentru a introduce trăsăturile esenţiale ale legăturii şi aceasta se va folosi, apoi, ca un ghid pentru structurile sistemelor mai complexe. Aceste aplicaţii cuprind molecule diatomice, molecule poliatomice şi, în final, solidele, alcătuite dintr-un număr practic infinit de atomi.

14.4. Molecula ion de hidrogen

Ecuaţia Schrödinger pentru electron într-o moleculă ion de hidrogen este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi, \quad \text{cu} \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{A1}}+\frac{1}{r_{B1}}\right) \tag{6}$$

unde r_{A1} şi r_{B1} sunt distanţele electronului faţă de cele două nuclee. Funcţiile de undă monoelectronice obţinute prin rezolvarea acestei ecuaţii se numesc **orbitali moleculari**. Un orbital molecular ψ dă, prin valoarea lui ψ^2, distribuţia electronică din moleculă. Un orbital molecular este asemănător cu un orbital atomic, dar este răspândit pe întreaga moleculă.

Pentru H_2^+ pot fi obţinute analitic soluţii exacte pentru orbitalii moleculari (în limitele aproximaţiei Born-Oppenheimer), dar acestea sunt funcţii foarte complicate, care nu oferă prea multe informaţii privind forma orbitalilor şi contribuţiile lor la energia moleculei. Prin urmare, se va adopta un procedeu mai simplu, care, deşi aproximativ, este mai concludent.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Combinaţii liniare de orbitali atomici

Aproximaţia pe care o vom adopta se bazează pe faptul că, dacă electronul este foarte aproape de nucleul A, termenul $1/r_{A1}$ din V este mult mai mare decât $1/r_{B1}$. În acest caz, energia potenţială din ecuaţia 6 se reduce la:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{A1}}$$

Ecuaţia Schrödinger pentru electronul din moleculă este, atunci, aceeaşi ca pentru atomul de H izolat, iar soluţia sa de energie minimă este un orbital 1*s* pe atomul A, care se scrie $\psi_{1s}(A)$. Astfel, în apropiere de A, orbitalul molecular este asemănător cu un orbital atomic 1*s*. La fel, în apropiere de B, orbitalul molecular este asemănător cu un orbital 1*s* pe B, $\psi_{1s}(B)$. Această tratare sugerează că se poate aproxima funcţia de undă totală ψ ca o sumă de doi orbitali atomici:

$$\psi = N\{\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)\} \qquad (7)$$

unde N este un factor de normare. Conform discuţiei de mai sus, când electronul este în apropiere de A, distanţa sa faţă de B este mare, $\psi_{1s}(B)$ este mic, şi, prin urmare, funcţia de undă este $\psi_{1s}(A)$ aproape pur. Similar, ψ este $\psi_{1s}(B)$ aproape pur în apropiere de B.

Termenul consacrat pentru o sumă de tipul celei redate în ec. 7 este de **combinaţie liniară de orbitali atomici** (LCAO, provenind din engleză pentru *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Un orbital molecular aproximativ format dintr-o combinaţie liniară de orbitali atomici se numeşte LCAO-MO. Un orbital molecular cu simetrie cilindrică în jurul axei internucleare, ca cel discutat anterior, se numeşte orbital σ (întrucât este asemănător unui orbital *s*, văzut în lungul axei şi are momentul unghiular orbital zero în jurul axei internucleare).

Exemplul 14.5. *Normarea unui orbital molecular*

Să se normeze orbitalul molecular din ec. 7.

Metoda. Trebuie să găsim factorul N din expresia:

$$\psi = N\{\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)\}$$

care determină ca:

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

Pentru aceasta, se substituie LCAO în integrală şi se foloseşte faptul că orbitalii atomici individuali sunt normalizaţi. O integrală suplimentară cerută este integrala de acoperire, ec. 3.

Rezolvare. Substituind funcţia de undă, se obţine:

$$N^2\{\int \psi_{1s}(A)^2 d\tau + \int \psi_{1s}(B)^2 d\tau + 2\int \psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B) d\tau\} = N^2(1 + 1 + 2S) = 1$$

Prin urmare, factorul de normare este:

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR IBRARY

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

Comentariu. În H_2^+, S este circa 0,59 şi, deci, $N = 0{,}56$.

Exerciţiul E14.5. Să se normeze un orbital de forma $\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)$.

$$[N = \sqrt{\frac{1-S}{2}} = 1{,}10 \text{ în } H_2^+]$$

Trebuie să ţinem seama de aproximaţiile făcute până acum. Aproximaţia Born-Oppenheimer separă mişcările electronice şi nucleare şi ne permite să discutăm în termenii orbitalilor moleculari ai electronului în câmpul nucleelor staţionare. Aproximaţia LCAO face un pas mai departe, şi aproximează un orbital molecular ca o sumă de orbitali atomici. Aceasta ne permite folosirea orbitalilor atomici pentru analiza distribuţiei electronilor în molecule.

Orbitalii σ

Conform interpretării lui Born, densitatea de probabilitate a electronilor în H_2^+ este proporţională cu pătratul funcţiei sale de undă. Densitatea de probabilitate a orbitalului $1s\sigma$ LCAO-MO din ecuaţia 7 este:

$$\psi^2 = N^2\{\psi_{1s}(A)+\psi_{1s}(B)\}^2 = N^2\{\psi_{1s}(A)^2+\psi_{1s}(B)^2+2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)\} \quad (8)$$

Din exemplul 14.5 se ştie că $N^2 = 0{,}31$. Întrucât $\psi_{1s}(A)$ este funcţia:

$$\psi_{1s}(A) = (\frac{1}{\pi a_0^3})^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$$

cu r_A - distanţa electronului faţă de nucleul A şi, similar, pentru $\psi_{1s}(B)$, este uşor de evaluatψ, care dă densitatea de probabilitate în orice punct. Rezultatul este arătat în Fig. 14.16.

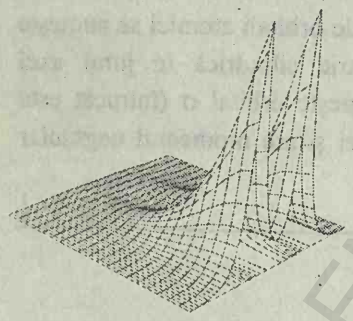


Fig. 14.16. O reprezentare a amplitudinii orbitalului de legătură format prin acoperirea a doi orbitali H1*s* şi o diagramă contur (sub suprafaţă). Densitatea de probabilitate (pătratul amplitudinii) are o înfăţişare similară.

O trăsătură importantă a ecuaţiei 8 devine evidentă la examinarea densităţii de probabilitate în regiunea internucleară, unde ambii orbitali atomici au amplitudini similare. Conform ecuaţiei 8, densitatea totală de probabilitate este proporţională cu sumă de:

(1) $\psi_{1s}(A)^2$, densitatea de probabilitate, dacă electronul ar fi reţinut în orbitalul atomului A.

(2) $\psi_{1s}(B)^2$, densitatea de probabilitate, dacă electronul ar fi reţinut în orbitalul atomului B.

(3) $2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)$, o contribuţie suplimentară la densitate.

Această ultimă contribuţie, **densitatea de acoperire**, este esenţială pentru că ea reprezintă intensificarea probabilităţii de a găsi electronul în regiunea internucleară, peste valoarea corespunzătoare dacă electronul ar fi fost constrâns să se afle la unul din cei doi atomi. Adică, pentru că electronul este liber să se deplaseze de la un nucleu la celălalt, densitatea electronică în regiunea internucleară este crescută, la fel ca în teoria legăturilor de valenţă. Intensificarea poate fi urmărită din interferenţa constructivă a orbitalilor atomici: fiecare are o amplitudine pozitivă în regiunea internucleară, astfel

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

încât amplitudinea totală este mai mare decât dacă electronul ar fi fost reţinut într-un singur orbital atomic.

Se va folosi în mod constant rezultatul că *electronii se acumulează în regiuni în care orbitalii atomici se acoperă şi interferă constructiv.* Acumularea densităţii electronice între nuclee pune electronul într-o poziţie în care el interacţionează puternic cu ambele nuclee. Prin urmare, energia moleculei este mai scăzută decât aceea a atomilor separaţi, unde fiecare electron poate interacţiona puternic doar cu un singur nucleu[3].

Orbitali lianţi

Orbitalul σ descris mai sus este un exemplu de **orbital liant**, un orbital care, dacă este ocupat, ajută la legarea a doi atomi. Un electron care ocupă un orbital σ se numeşte **electron σ**, iar dacă este singurul electron prezent în moleculă (ca în starea fundamentală a H_2^+), atunci configuraţia moleculei se reprezintă prin $1\sigma^1$.

Energia orbitalului 1σ scade pe măsură ce R scade de la valori mari, întrucât densitatea electronică se acumulează în regiunea internucleară, pe măsură ce acoperirea celor doi orbitali atomici creşte. Totuşi, la distanţe mici, există prea puţin spaţiu între nuclee pentru a avea loc acumulare semnificativă a densităţii electronice acolo. În plus, repulsia nucleu-nucleu, $V_{nuc,\,nuc}$ (proporţională cu $1/R$) devine mare. Ca rezultat, energia moleculei creşte la distanţe mici şi există un minim în curba de energie potenţială. Ca şi în teoria legăturilor de valenţă, distanţa internucleară la minimul curbei corespunde lungimii de echilibru a legăturii R_e, iar adâncimea minimului D_e se corelează direct cu energia de disociere D_0 a legăturii. Calcule asupra H_2^+ dau R_e = 130 pm şi D_e = 1,77 eV (171 kJ/mol); valorile experimentale sunt 106 pm şi 2,6 eV şi, deci, această descriere LCAO-MO a moleculei, deşi imprecisă, nu este cu totul greşită.

---

[3] Din păcate, această explicaţie directă este probabil incorectă în cazul H_2^+ (cel puţin). Aceasta datorită faptului că îndepărtarea electronului de nucleu într-o regiune internucleară creşte energia sa potenţială. Explicaţia modernă este mai subtilă şi nu reiese din tratarea LCAO simplă dată aici. Se pare că, în acelaşi timp cu deplasarea electronului în regiunea internucleară, orbitalii atomici se contractă. Acest proces amplifică atracţia electron-nucleu mai mult decât diminuarea sa prin migrarea în regiunea internucleară, astfel încât are loc o scădere netă a energiei potenţiale. Se modifică, de asemenea, şi energia cinetică a electronului, dar ea este dominată de energia potenţială.

Deşi detaliile sunt neclare pentru molecule mai complexe, în general, s-a constatat că legătura are loc când electronii se acumulează între nuclee, chiar dacă adevărata cauză a legăturii poate fi contracţia care însoţeşte orbitalii. Cu toate că micşorarea orbitalilor reduce acoperirea orbitală, ea măreşte atracţia electron-nucleu şi conduce la o scădere netă a energiei moleculei. Prin urmare, în toată discuţia care urmează, se va descrie tăria legăturilor chimice prin acumularea densităţii electronice în regiunea internucleară şi rămâne deschisă problema dacă în molecule mai complicate decât H_2^+ sursa reală a scăderii energiei este acumularea însăşi sau vreun efect indirect, dar legat de aceasta.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Orbitali antilianţi

Argumentul care a condus la expresia lui ψ ca o sumă de doi orbitali atomici este la fel de bine satisfăcut şi prin scrierea unui orbital molecular ca diferenţa:

$$\psi' = N\{\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)\} \quad (9)$$

întrucât şi această funcţie de undă este asemănătoare cu unul sau cu celălalt orbital atomic în apropierea celor două nuclee. Cu toate acestea, această combinaţie liniară corespunde la o energie mai mare decât orbitalul din ecuaţia 7, şi de fapt reprezintă o bună aproximaţie la soluţiile exacte imediat superioare ale ecuaţiei Schrödinger pentru H_2^+. Întrucât ψ' are simetrie cilindrică în jurul axei internucleare, el este, de asemenea, un orbital σ; se va nota 2σ (sau 2σ*). Factorul de normare este dat în exerciţiul din exemplul 14.5 şi, pentru H_2^+, este 1,10.

Din ecuaţia 9 se poate vedea că orbitalul 2σ are un plan nodal, la care $\psi_{1s}(A)$ şi $\psi_{1s}(B)$ se anulează. În consecinţă, există probabilitatea zero de a găsi electronul la jumătatea distanţei dintre nuclee, dacă el ocupă acest orbital. Această reducere în amplitudine se exprimă spunând că, întrucât orbitalii atomici se suprapun cu semn opus, ei interferă distructiv acolo unde se suprapun (Fig. 14.17). Această reducere este evidentă când se scrie densitatea de probabilitate:

$$\psi'^2 = N^2\{\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)\}^2 = N^2\{\psi_{1s}(A)^2 + \psi_{1s}(B)^2 - 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)\} \quad (10)$$

Cel de-al treilea termen reduce probabilitatea de a găsi electronul între nuclee faţă de valoarea sa, dacă electronul ar fi situat doar la unul din orbitalii atomici.

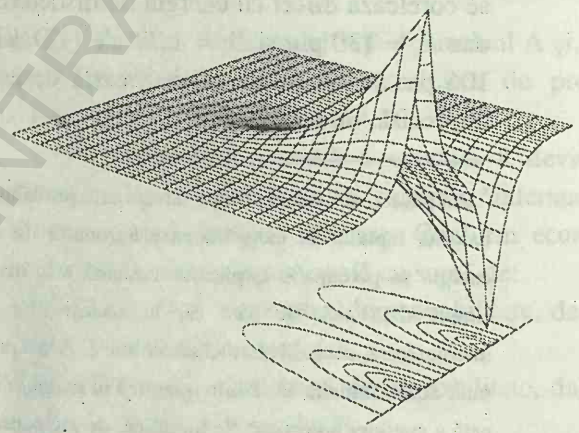


Fig. 14.17. O reprezentare a amplitudinii orbitalului antiliant format din acoperirea a doi orbitali H_{1s} şi o diagramă contur a amplitudinii (sub suprafaţă). Notăm prezenţa unui nod internuclear.

Orbitalul 2σ este un exemplu de **orbital antiliant**, un orbital care, dacă este ocupat, conduce la reducerea coeziunii între cei doi atomi şi ajută la creşterea energiei moleculei faţă de atomii individuali separaţi. Orbitalii antilianţi, de obicei, se notează cu un asterisc (*) şi, deci, acest orbital ar putea fi notat cu 2σ*.

Efectul de destabilizare al unui electron antiliant provine parţial din faptul că el este exclus din regiunea internucleară şi deci este în mare măsură distribuit în afara regiunii de legătură. Practic, în timp ce un electron liant ţine nucleele împreună, un electron antiliant le desparte. Efectul combinat al

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

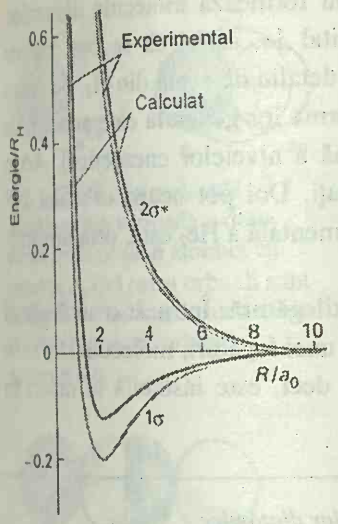


Fig. 14.18. Curba de energie potenţială moleculară pentru molecula-ion de hidrogen , care arată variaţia energiei moleculei la variaţia lungimii legăturii, iar electronul este situat într-un orbital liant sau antiliant. Curbele experimentale sunt gri.

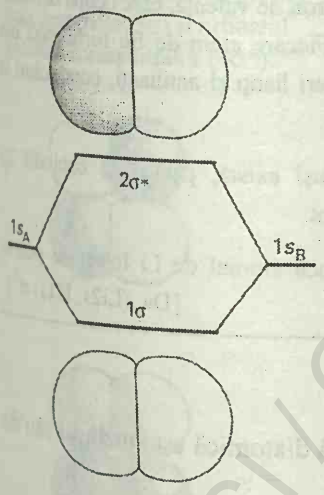


Fig. 14.19. O diagramă a nivelelor de energie a orbitalilor moleculari construită prin acoperirea (1*s*, 1*s*) şi orbitalii corespunzători (haşurarea închisă sau deschisă reprezintă semne diferite ale funcţiei de undă). Distanţa dintre nivele corespunde la lungimea de echilibru a legăturii.

distribuţiei electronice şi al repulsiei internucleare conduce la situaţia în care un orbital antiliant este mai puternic antiliant decât capacitatea de legătură a orbitalului liant corespunzător.

Variaţia determinată experimental a energiei orbitalilor lianţi şi antilianţi cu distanţa internucleară este arătată în Fig. 14.18. Sunt suprapuse pe figură şi curbele calculate din teoria MO-LCAO simplă.

14.5. Structuri ale moleculelor diatomice

În capitolul 13 s-au folosit orbitalii atomici hidrogenoizi şi principiul de construire pentru a deduce configuraţiile electronice fundamentale ale atomilor polielectronici. Se poate proceda în mod analog pentru moleculele diatomice polielectronice (ca H_2 cu doi electroni şi Br_2 cu 70), dar se folosesc în schimb orbitalii moleculari ai H_2^+. După cum se va ilustra în paragrafele următoare, mai întâi cu H_2 şi apoi cu molecule mai grele, procedeul general este de a construi orbitalii moleculari prin combinarea orbitalilor atomici. Electronii furnizaţi de atomi sunt, apoi, acomodaţi în orbitali, astfel încât să realizeze energia totală cea mai joasă, ţinând seama de restricţia principiului de excluziune al lui Pauli, conform căruia un singur orbital nu poate fi ocupat de mai mult de doi electroni (şi atunci trebuie să fie împerecheaţi). Ca şi în cazul atomilor, dacă sunt disponibili mai mulţi orbitali moleculari degeneraţi, se completează mai întâi fiecare orbital cu câte un electron şi apoi are loc cuplarea celui de-al doilea electron pe fiecare orbital astfel dublu ocupat (întrucât se minimizează repulsiile interelectronice). Se ţine seama şi de regula lui Hund (§13.4) conform căreia, dacă electronii ocupă diferiţi orbitali degeneraţi, atunci spinii lor sunt paraleli.

Moleculele de hidrogen şi de heliu

Se va ilustra procedeul general, considerând H_2, cea mai simplă moleculă diatomică polielectronică. Mai întâi, trebuie să construim orbitalii moleculari. Întrucât fiecare atom de H al H_2 contribuie cu un orbital 1*s* (ca în H_2^+), din ei se pot forma orbitalii 1σ şi $2\sigma^*$, după cum deja s-a arătat. La distanţa internucleară experimentală, aceşti orbitali vor avea energiile arătate în Fig. 14.19, care se numeşte şi **diagrama nivelelor de energie a orbitalilor moleculari**. Notăm că din doi orbitali atomici se pot construi doi orbitali moleculari. În general, *din N orbitali atomici se pot construi N orbitali moleculari.*

Există doi electroni în sistem şi ambii pot intra pe orbitalul 1σ prin împerecherea spinilor lor. Configuraţia stării fundamentale este, prin urmare, $1\sigma^2$ (Fig. 14.20), iar atomii sunt uniţi printr-o legătură formată dintr-o pereche de electroni situaţi într-un orbital σ liant. Această tratare arată că o pereche de electroni, care a constituit cheia explicaţiei lui Lewis a legăturii chimice, reprezintă numărul maxim de electroni care pot ocupa un orbital molecular liant.

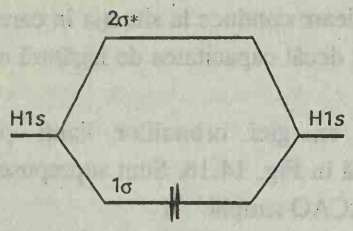


Fig. 14.20. Configuraţia electronică fundamentală a H_2 se obţine prin completarea celor doi electroni în orbitalul disponibil inferior (orbitalul liant).

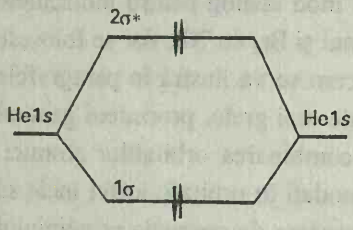


Fig. 14.21. Configuraţia electronică fundamentală a moleculei ipotetice de He_2 cu patru electroni are doi electroni lianţi şi doi antilianţi. Ea are o energie mai mare decât atomii separaţi şi, deci, He_2 este instabilă în raport cu atomii individuali.

Acelaşi raţionament arată de ce He nu formează molecule diatomice. Fiecare atom de He contribuie cu un orbital 1*s*, astfel că se pot construi aceiaşi doi orbitali moleculari. (Ei diferă în detaliu de aceia din H_2, pentru că orbitalii 1*s* ai He sunt mai compacţi, dar forma lor generală este aceeaşi, iar în discuţie se poate folosi aceeaşi diagramă a nivelelor energetice). Acum există patru electroni care trebuie completaţi. Doi pot ocupa orbitalul $2\sigma^*$ (Fig. 14.21). Configuraţia electronică fundamentală a He_2 este, prin urmare:

He_2 $\quad 1\sigma^2 2\sigma^{*2}$

Se observă că există o legătură şi o antilegătură. Întrucât o antilegătură este uşor mai antiliantă decât efectul liant al unei legături, molecula He_2 are o energie mai mare decât atomii separaţi şi, deci, este instabilă în raport cu atomii individuali.

Exemplul 14.6. *Examinarea stabilităţii moleculelor diatomice*

Este posibil să existe moleculele Li_2 şi Be_2, dacă la orbitalii lor moleculari ar participa numai orbitalii de valenţă *s*?

Metoda. Trebuie să atribuim configuraţia electronică a moleculelor. Pentru aceasta, constatăm că fiecare orbital molecular este construit din orbitali atomici 2*s*, care dau o combinaţie liantă şi una antiliantă. Considerăm apoi efectul completării electronilor, conform principiului de excluziune al lui Pauli.

Rezolvare. Fiecare atom de Li furnizează un electron de valenţă, care ocupă orbitalul σ liant pentru a da o configuraţie de legătură. Fiecare atom de Be furnizează doi electroni de valenţă, care ocupă orbitalii moleculari lianţi şi antilianţi, conducând la absenţa unei legături nete.

Comentariu. De fapt, se va arăta că Be_2 totuşi există, pentru că orbitalii 2*p* contribuie la orbitali şi furnizează un alt orbital liant.

Exerciţiul E14.6. Este posibil să existe LiH, dacă atomul de Li foloseşte pentru legătură numai orbitalul său 2*s*? [Da, (Li2*s*, H1*s*) σ^2]

Ordin de legătură

O măsură a legăturii nete într-o moleculă diatomică este **ordinul** său de **legătură** *b*, definit prin:

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*) \tag{11}$$

unde *n* este numărul de electroni din orbitalii lianţi şi n^* este numărul de electroni din orbitalii antilianţi. Astfel, fiecare pereche de electroni dintr-un orbital liant creşte cu 1 ordinul de legătură şi fiecare pereche dintr-un orbital antiliant îl scade cu 1. Pentru H_2, $b = 1$, corespunzând la o singură legătură, H-H, între cei doi atomi. În He_2, $b = 0$ şi nu există legătură.

După cum se va vedea, ordinul de legătură este un parametru util pentru discutarea caracteristicilor legăturilor, întrucât el se corelează cu lungimea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

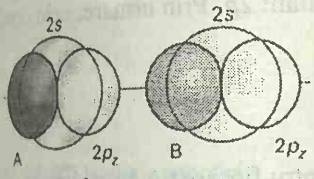
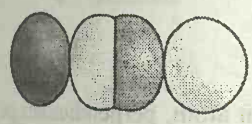


Fig. 14.22. Într-o moleculă diatomică din perioada a doua există patru orbitali atomici cu simetrie σ. Cei patru orbitali sunt arătaţi aici. Din aceşti patru orbitali se pot forma patru orbitali moleculari σ.



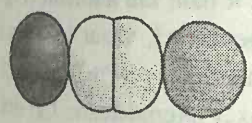
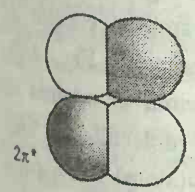


Fig. 14.23. Interferenţa care conduce la formarea unui orbital liant $2p\sigma$ (notat 3σ) şi orbitalul antiliant corespunzător ($4\sigma^*$).



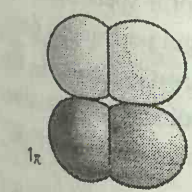


Fig. 14.24. Interferenţa care conduce la formarea unui orbital liant $2p\pi$ (notat 1π) şi orbitalul antiliant corespunzător ($2\pi^*$).

legăturii: *cu cât este mai mare ordinul de legătură între atomii unei perechi date de elemente, cu atât legătura este mai scurtă.* El se corelează şi cu tăria legăturii: *cu cât ordinul de legătură este mai mare, cu atât legătura este mai puternică.*

Molecule diatomice ale perioadei a doua

Se va arăta acum modul în care conceptele introduse se aplică în general la **molecule diatomice homonucleare**, care sunt molecule diatomice formate din atomi identici, ca N_2 şi Cl_2. Pe baza procedeului de construire, vom considera, mai întâi, orbitalii moleculari care pot fi formaţi şi nu vom ţine seama (în această etapă) de numărul electronilor disponibili.

Orbitalii atomici disponibili sunt:

1. **Orbitalii miezului**, adică orbitalii care formează învelişurile complete interioare.
2. **Orbitalii de valenţă**, adică orbitalii învelişului de valenţă.
3. **Orbitali virtuali**, adică orbitalii atomici neocupaţi în stare fundamentală.

În tratările elementare (nu şi în tratările sofisticate moderne), orbitalii miezului sunt ignoraţi, ca fiind prea compacţi pentru a avea o acoperire semnificativă cu orbitalii de pe ceilalţi atomi. Orbitalii virtuali sunt ignoraţi în stările fundamentale, întrucât au o energie prea ridicată pentru a participa la legătură. Prin urmare, orbitalii moleculari se vor forma folosind numai orbitalii de valenţă.

În perioada a doua, orbitalii de valenţă sunt $2s$ şi $2p$. Un principiu general al teoriei orbitalilor moleculari este că *toţi orbitalii de simetrie corespunzătoare contribuie la un orbital molecular.* Astfel, pentru a construi orbitali σ, se formează combinaţii lineare ale *tuturor* orbitalilor atomici care au simetrie cilindrică în jurul axei internucleare. Aceşti orbitali includ orbitalii $2s$ de pe fiecare atom şi orbitalii $2p_z$ de pe cei doi atomi (Fig. 14.22). Astfel, forma generală a orbitalilor σ care se pot realiza este:

$$\psi = c_{2s(A)}\psi_{2s(A)} + c_{2s(B)}\psi_{2s(B)} + c_{2p_z(A)}\psi_{2p_z(A)} + c_{2p_z(B)}\psi_{2p_z(B)}$$

Din aceşti patru orbitali se pot forma *patru* orbitali moleculari de simetrie σ printr-o alegere adecvată a coeficienţilor c. Procedeul pentru calculul coeficienţilor va fi descris în paragraful 14.7. În această etapă, se va adopta o cale mai simplă şi se presupune că, întrucât orbitalii $2s$ şi $2p_z$ au diferite energii, ei pot fi trataţi separat. Adică, cei patru orbitali σ se încadrează, aproximativ în două seturi, unul alcătuit din doi orbitali moleculari de forma:

$$\psi = c_{2s(A)}\psi_{2s(A)} + c_{2s(B)}\psi_{2s(B)}$$

şi celălalt alcătuit din orbitali de forma:

$$\psi = c_{2p_z(A)}\psi_{2p_z(A)} + c_{2p_z(B)}\psi_{2p_z(B)}$$

Pentru că atomii A şi B sunt identici, energiile orbitalilor lor $2s$ sunt aceleaşi, astfel încât coeficienţii sunt egali (cu excepţia unei diferenţe posibile de

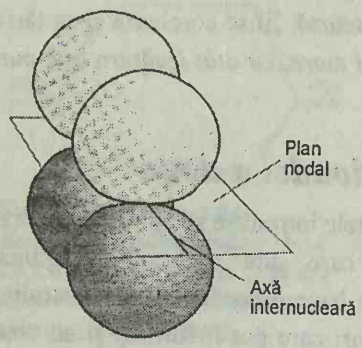


Fig. 14.25. Un orbital π are un singur nod situat în planul ce trece prin cele două nuclee.

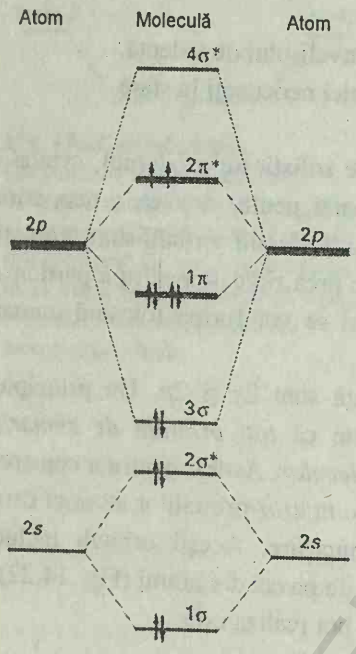


Fig. 14.26. Diagrama nivelelor de energie ale orbitalilor moleculari pentru molecule diatomice homonucleare. După cum s-a remarcat în text, această diagramă ar trebui să fie folosită pentru O_2 (pentru care este indicată configuraţia electronică) şi F_2.

semn); acelaşi lucru este valabil şi pentru orbitalii $2p$. Prin urmare, cele două seturi de orbitali au forma:

$$\psi = N\{\psi_{2s(A)} \pm \psi_{2s(B)}\}$$

$$\psi = N\{\psi_{2p_z(A)} \pm \psi_{2p_z(B)}\}$$

unde N este constanta de normare (diferită pentru fiecare tip de orbital).

Orbitalii $2s$ de pe cei doi atomi se acoperă pentru a da un orbital σ liant şi unul antiliant (1σ şi 2σ*, respectiv) exact în acelaşi mod ca orbitalii $1s$. Cei doi orbitali $2p_z$ orientaţi în lungul axei internucleare se acoperă puternic, constructiv sau distructiv, pentru a da un orbital σ liant sau antiliant, respectiv (Fig. 14.23). Aceşti doi orbitali σ se notează 3σ şi 4σ*, respectiv. În general, notăm că numerotarea urmează ordinea de creştere a energiei.

Orbitalii π

Considerăm acum orbitalii $2p_x$ şi $2p_y$ ai fiecărui atom, perpendiculari pe axa internucleară şi care se pot acoperi paralel. Această acoperire poate fi constructivă sau distructivă şi conduce la un orbital π liant sau antiliant (Fig. 14.24). Notaţia π este analoagă lui p din atomi, pentru că, văzut în lungul axei moleculei, un orbital π este asemănător cu un orbital p (Fig. 14.25) şi are o unitate de moment unghiular orbital în jurul axei internucleare. Cei doi orbitali $2p_x$ se acoperă pentru a da orbitalii π_x, liant şi antiliant, iar cei doi orbitali $2p_y$ se acoperă pentru a da doi orbitali π_y. Orbitalii lianţi π_x şi π_y sunt degeneraţi (au aceeaşi energie); la fel sunt şi partenerii lor antilianţi.

În unele cazuri, orbitalii π sunt mai puţin lianţi decât orbitalii σ, pentru că acoperirea lor maximă are loc în afara axei, departe de regiunea optimă de legătură. Această slăbire relativă sugerează că diagrama nivelelelor de energie a orbitalilor moleculari ar trebui să fie ca aceea arătată în Fig. 14.26. Totuşi, trebuie să amintim că diagrama a fost construită pe ipoteza că orbitalii $2s$ şi $2p_z$ contribuie la seturi diferite de orbitali moleculari, în timp ce, de fapt, toţi cei patru orbitali atomici contribuie împreună la cei patru orbitali σ. Prin urmare, nu există nici o garanţie că ar trebui să predomine această ordine a energiilor şi, experimental, s-a găsit (prin spectroscopie), precum şi prin calcule detaliate, că ordinea variază în lungul perioadei a doua (Fig. 14.27). Ordinea arătată în Fig. 14.28 este, deci, adecvată până la N_2, iar aceea din Fig. 14.26 se aplică pentru O_2 şi F_2. Ordinea relativă este controlată de distanţa dintre orbitalii $2s$ şi $2p$ din atomi, care creşte în grupă. Schimbarea ordinii are loc la N_2.

Nu este nevoie să se ia în considerare acoperirea orbitalilor cu proprietăţi de simetrie diferite faţă de axa internucleară. Adică, acoperirea ($2s$, $2p_x$) nu aduce nici o contribuţie la legătură, întrucît efectul de acoperire constructivă într-o regiune este exact anihilat de efectul de acoperire distructivă în cealalaltă şi deci nu există o acoperire netă şi nici o contribuţie netă la legătură (Fig. 14.29).

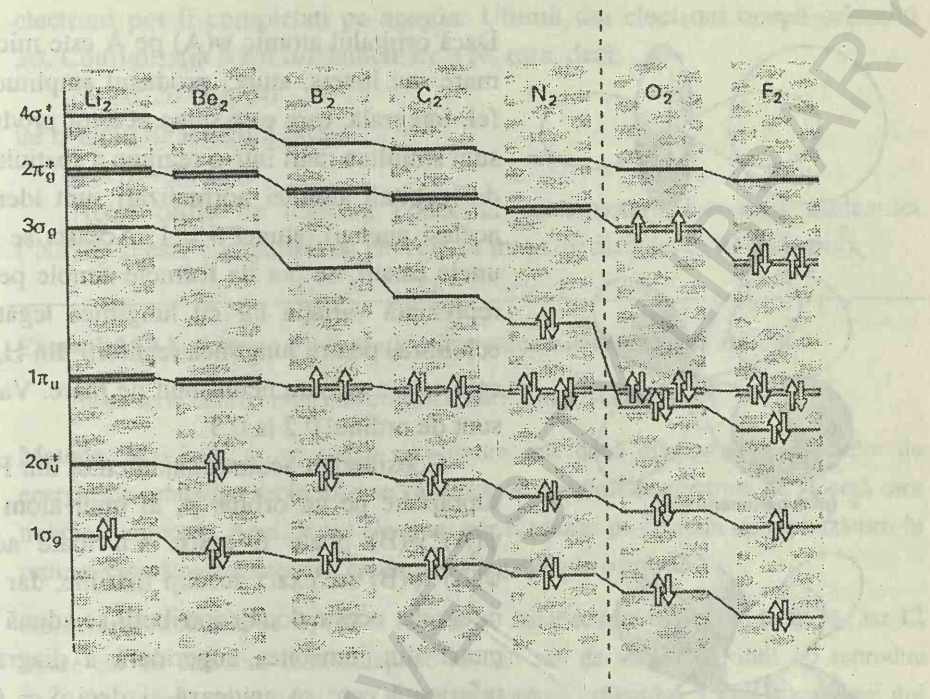


Fig. 14.27. Variaţia energiei orbitalilor moleculelor diatomice homonucleare din perioada a doua.

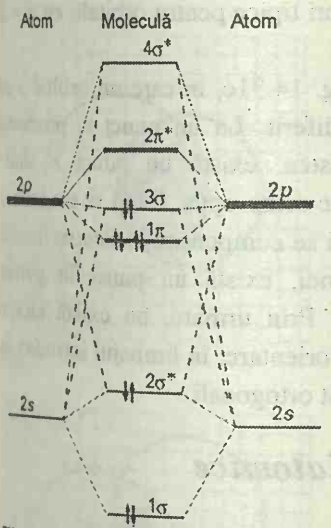


Fig. 14.28. O altă diagramă a nivelelor de energie ale orbitalilor moleculari pentru molecule diatomice homonucleare. După cum s-a indicat în text, această diagramă ar trebui să fie folosită pentru moleculele diatomice până la N_2. Este indicată configuraţia electronică pentru N_2.

Exemplul 14.7. *Atribuirea contribuţiilor orbitalilor d*

Pot orbitalii *d* să contribuie la orbitalii σ şi π din moleculele diatomice?

Metoda. Trebuie să atribuim simetria orbitalilor *d* faţă de axa internucleară. Un orbital d_{z^2} are o simetrie cilindrică în jurul lui *z* şi poate contribui astfel la orbitalii σ. Orbitalii d_{zx} şi d_{zy} au simetrie π faţă de axă (Fig. 14.30) şi, deci, pot contribui la orbitalii π.

Exerciţiul E14.7. Schiţaţi "orbitalii δ" care se pot forma cu cei doi orbitali *d* rămaşi (şi care contribuie la legătură în unii din compuşii clusteri ai metalelor *d*).

[Vezi Fig. 14.30]

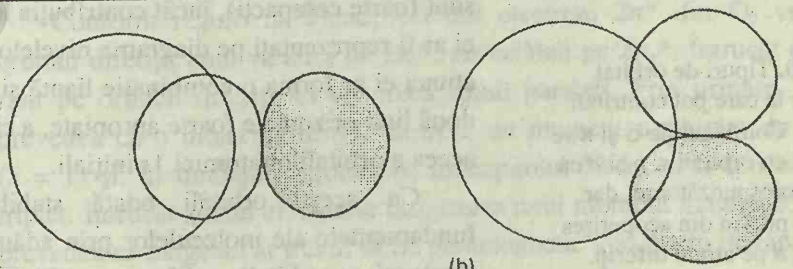


Fig. 14.29. Acoperirea orbitalilor *s* şi *p*. (a) Acoperirea la un capăt conduce la acoperire diferită de zero şi la formarea unui orbital σ. (b) Acoperirea laterală nu conduce la o acumulare netă a densităţii electronice.

Integrala de acoperire

Gradul de acoperire a doi orbitali atomici se măsoară prin integrala de acoperire, *S*:

$$S = \int \psi(A)^* \psi(B) d\tau \qquad (12)$$

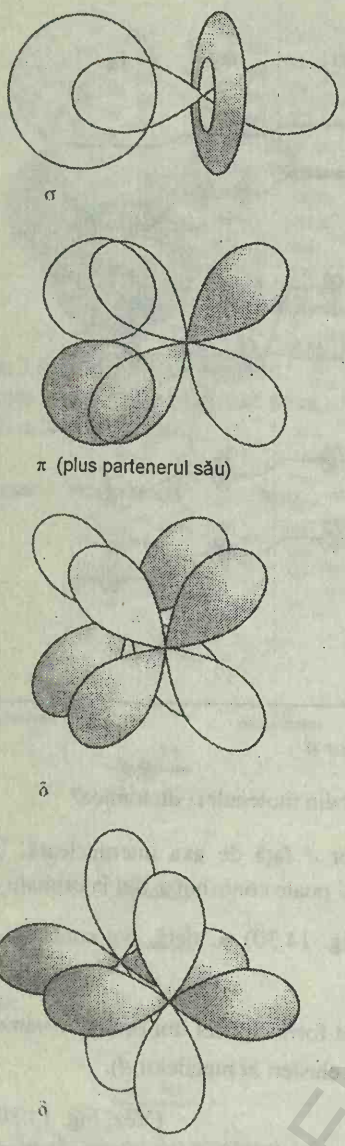


Fig. 14.30. Tipuri de orbital molecular la care pot contribui orbitali *d*. Combinaţiile σ şi π se pot forma cu orbitali *s*, *p* şi *d* cu simetrie corespunzătoare, dar orbitalii δ provin din acoperirea orbitalilor *d* pe atomi diferiţi.

Dacă orbitalul atomic ψ(A) pe A este mic oriunde, orbitalul ψ(B) pe B este mare sau invers, atunci produsul amplitudinilor lor este mic peste tot şi, la fel, integrala, care este suma acestor produse, este mică. Dacă ψ(A) şi ψ(B) sunt simultan mari într-o regiune a spaţiului, atunci S poate fi mare. Dacă cei doi orbitali atomici normalizaţi sunt identici (de exemplu, orbitalii 1*s* pe acelaşi nucleu), atunci $S = 1$. Aceasta se ilustrează în Fig. 14.31 a şi b. În unele cazuri, se pot da formele simple pentru integralele de acoperire şi se reprezintă variaţia lor cu lungimea legăturii (Fig. 14.32). Rezultă că, la echilibru, pentru lungimea legăturii din H_2^+, $S = 0{,}59$ pentru doi orbitali 1*s*, care este o valoare neobişnuit de mare. Valori tipice pentru orbitalii cu $n = 2$ sunt de ordinul 0,2 la 0,3.

Considerăm acum aranjamentul din Fig. 14.31c, în care un orbital *s* se suprapune pe un orbital p_x al unui atom diferit. La un punct *r*, produsul ψ(A)*ψ(B) poate fi mare. Cu toate acestea, există un punct *r'* unde ψ(A)*ψ(B) are exact aceeaşi mărime, dar de semn opus. Când se evaluează integrala, aceste două contribuţii se adună şi se compensează. Pentru fiecare punct din jumătatea superioară a diagramei, există un punct în partea inferioară care se anulează şi deci $S = 0$. Prin urmare, nu există nici o acoperire netă între orbitalii *s* şi *p* în această orientare: în limbajul introdus în paragraful 14.3, orbitalii pentru care S=0 sunt ortogonali.

Structuri ale moleculelor diatomice homonucleare

Se va explica acum schema generală a orbitalilor atomici din învelişul de valenţă al atomilor din perioada a doua, din stânga şi din dreapta diagramelor nivelelor de energie ale orbitalilor moleculari din Fig. 14.26 şi 14.28. Liniile din mijloc indică energiile orbitalilor moleculari care se pot forma prin acoperirea orbitalilor atomici: din cei opt orbitali din nivelul de valenţă (câte patru pentru fiecare atom) se pot forma opt orbitali moleculari. Orbitalii (1*s*) ai miezului se acoperă atât de puţin unul cu celălalt (pentru că sunt foarte compacţi), încât contribuţia lor la legătură poate fi ignorată. Dacă ei ar fi reprezentaţi pe diagrama nivelelor de energie a orbitalilor moleculari, atunci ei ar forma o combinaţie liantă şi una antiliantă, care ar fi redate prin două linii orizontale foarte apropiate, a căror energie diferă nesemnificativ de aceea a orbitalilor atomici 1*s* iniţiali.

Cu aceşti orbitali odată stabiliţi, putem deduce configuraţiile fundamentale ale moleculelor prin adăugarea unui număr corespunzător de electroni pe orbitali, conform regulilor de construire. Speciile anionice (ca ionul peroxidic, O_2^{2-}) necesită mai mulţi electroni decât moleculele neutre iniţiale, iar speciile cationice (ca O_2^+) necesită mai puţini.

Se va ilustra procedeul cu molecula de N_2 care are 10 electroni de valenţă. Doi electroni împerecheaţi ocupă orbitalul 1σ; următorii doi ocupă orbitalul 2σ*. Rămân şase electroni. Există doi orbitali 1π şi deci patru

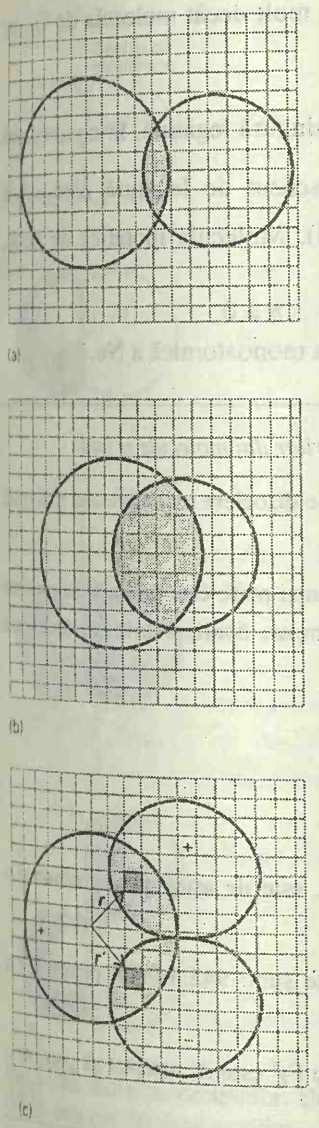


Fig. 14.31. Reprezentarea schematică a contribuţiilor la integrala de acoperire. (a) $S \approx 0$, întrucât orbitalii sunt îndepărtaţi, iar produsul lor este întotdeauna mic. (b) S este mare (dar mai mic decât 1) întrucât $\psi(A)\psi(B)$ este mare pe o regiune importantă. (c) $S = 0$, pentru că regiunea pozitivă a acoperirii este compensată exact de regiunea negativă.

electroni pot fi completaţi pe aceştia. Ultimii doi electroni ocupă orbitalul 3σ. Configuraţia stării fundamentale a N_2 este, deci:

$$N_2\ 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$$

iar ordinul de legătură este:

$$b = (8 - 2)/2 = 3$$

Acest ordin de legătură concordă cu structura Lewis a moleculei (:N≡N:) şi este compatibil cu energia sa mare de disociere (942 kJ/mol).

Exemplul 14.8. *Scrierea configuraţiei electronice a unei molecule diatomice*

Să se scrie configuraţia electronică a stării fundamentale a O_2.

Metoda. Mai întâi, se va stabili care dintre cele două diagrame ale nivelelor de energie ale orbitalilor moleculari se va adopta şi numărul de electroni de valenţă care trebuie completaţi. Apoi, aceşti electroni vor fi aşezaţi pe orbitalii corespunzători, în ordinea crescătoare a energiei, conform principiului de construire.

Rezolvare. Molecula de O_2 ($2Z = 16$) are cu doi electroni mai mult decât N_2, iar 12 dintre cei 16 electroni sunt situaţi pe nivelul său de valenţă. Primii 10 reproduc configuraţia moleculei de N_2 (cu inversarea ordinii orbitalilor 3σ şi 1π); ultimii doi trebuie să intre pe orbitalii $2\pi^*$. Prin urmare, configuraţia sa şi ordinul de legătură sunt:

$$O_2\ 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2} \qquad b = 2$$

Comentariu. Ordinul de legătură este în acord cu imaginea clasică, conform căreia oxigenul are o dublă legătură şi se poate nota $\ddot{\underset{..}{O}} = \ddot{\underset{..}{O}}$. Se va arăta mai jos că cei doi electroni exteriori sunt neîmperecheaţi; pentru a sublinia această trăsătură, structura se scrie uneori $\ddot{\underset{..}{O}} \cdot\!\!-\!\!\cdot \ddot{\underset{..}{O}}$.

Exerciţiul E14.8. Să se scrie configuraţia electronică a F_2 şi să se deducă ordinul său de legătură. $[1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4}, 1]$

Conform regulii lui Hund, cei doi electroni $2\pi^*$ din O_2 vor ocupa orbitali diferiţi; unul va intra pe $2\pi_x^*$, iar celălalt pe $2\pi_y^*$. Întrucât electronii sunt pe orbitali diferiţi, ei vor avea spinii paraleli. Prin urmare, se poate prevedea că o moleculă de O_2 va avea un moment unghiular de spin net ($S = 1$) şi, în limbajul introdus în subcapitolul 13.6, va fi într-o stare de triplet. Întrucât spinul electronic este cauza unui moment magnetic, se poate prevedea că oxigenul ar trebui să fie paramagnetic[4], aşa cum de fapt şi este.

---

[4] O substanţă paramagnetică tinde să se deplaseze în interiorul unui câmp magnetic; o substanţă diamagnetică tinde să iasă din el. Paramagnetismul este o proprietate mai rară, care apare când moleculele prezintă electroni cu spini impari. Ambele proprietăţi sunt discutate în detaliu, în §22.6.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

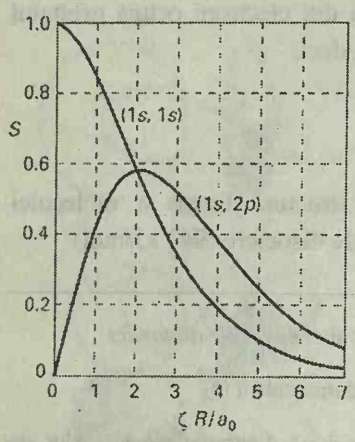


Fig. 14.32. Integrala de acoperire dintre orbitalii $1s$ şi dintre orbitalii $1s$ şi $2p_z$ funcţie de distanţă. Orbitalul $1s$ este H$1s$, iar orbitalul $2p$ este proporţional cu $\varepsilon^{-\zeta R/a_0}$, unde ζ este un parametru variabil.

Molecula de F_2 are cu doi electroni mai mult decât molecula de O_2, iar configuraţia şi ordinul de legătură sunt:

F_2 $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4}$ $b = 1$

Se conchide că F_2 este o moleculă cu o singură legătură, în concordanţă cu structura sa Lewis :F—F:. Ordinul scăzut de legătură corespunde energiei sale joase de disociere (154 kJ/mol). Molecula ipotetică de neon, Ne_2, are încă doi electroni în plus:

Ne_2 $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4} 4\sigma^{*2}$ $b = 0$

Ordinul de legătură zero corespunde cu natura monoatomică a Ne.

Exerciţiul 14.9. *Aprecierea tăriei relative a legăturilor din molecule şi ioni*

Să se stabilească dacă N_2^+ ar avea o energie de disociere mai mare sau mai mică decât N_2.

Metoda. Întrucât molecula cu ordinul de legătură mai mare este probabil să prezinte o energie de disociere mai mare, ar trebui să se compare configuraţiile lor electronice şi să se atribuie ordinele de legătură respective.

Rezolvare. Din Fig. 14.28:

N_2 $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$ $b = 3$

N_2^+ $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^1$ $b = 2{,}5$

Întrucât cationul are ordinul de legătură mai mic, este de aşteptat să prezinte şi o energie de disociere mai mică.

Comentariu. Energiile de disociere experimentale sunt: 942 kJ/mol pentru N_2 şi 842 kJ/mol pentru N_2^+.

Exerciţiul E14.9. Care dintre moleculele de F_2 sau F_2^+ este de aşteptat să prezinte o energie de disociere mai mare? [F_2^+]

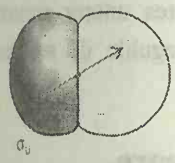
14.6. Mai mult despre notaţii

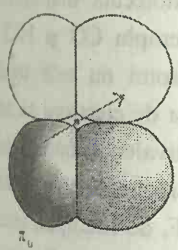
Până acum s-a arătat cum se notează orbitalii moleculari, ţinând seama de simetria lor faţă de rotaţia în jurul axei internucleare. Se mai pot folosi şi alte caracteristici de simetrie ale acestora. După cum se va arăta în capitolele următoare, aceste notaţii de simetrie se folosesc, printre altele, pentru formularea regulilor de selecţie din spectroscopia moleculară.

Paritatea

Orbitalii moleculari ai moleculelor diatomice homonucleare sunt notaţi cu un indice inferior g sau u care specifică **paritatea** lor, sau comportarea lor în procesul cunoscut sub numele de **inversie.** Pentru a preciza paritatea, considerăm un punct oarecare într-o moleculă diatomică homonucleară şi notăm semnul orbitalului. Se trece apoi prin centrul moleculei ("centrul de

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY





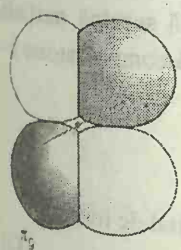


Fig. 14.33. Paritatea orbitalilor. Un orbital este par (g) dacă amplitudinea sa nu se schimbă prin inversie faţă de centrul de simetrie al moleculei şi este impar (u) dacă amplitudinea îşi schimbă semnul. Moleculele diatomice heteronucleare nu prezintă centru de inversie şi deci clasificarea g, u nu este relevantă.

inversie") până la punctul corespunzător din partea opusă; acest proces reprezintă "operaţia de inversie" (Fig. 14.33). Dacă orbitalul are acelaşi semn, el este par şi se notează g (de la *gerade*, din limba germană). Dacă orbitalul are semn opus, atunci este impar şi se notează *u* (de la *ungerade*). Desemnarea parităţii se aplică numai la moleculele diatomice homonucleare, întrucât moleculele diatomice heteronucleare (ca HCl) nu prezintă centru de inversie.

Din Fig. 14.33, se observă că un orbital σ liant este par şi deci se va scrie σ_g; un orbital σ* este impar şi se notează σ_u. Un orbital π liant este impar şi se notează π_u, iar un orbital π* este par, notat π_g.

Simbolurile termenilor

Simbolurile termenilor pentru molecule (analog simbolurilor ^2P, etc. pentru atomi) se constituie în mod asemănător ca pentru atomi, dar acum trebuie să ţinem seama de componenta **momentului unghiular orbital total** din jurul axei internucleare. Acest moment unghiular se notează prin simbolurile Σ, Π, Δ, ... corespunzător pentru S, P, D, ... la atomi:

Componenta momentului unghiular orbital total în jurul axei internucleare/ $\hbar$	0	±1	±2 ...
Simbol:	Σ	Π	Δ ...

Un singur electron într-un orbital σ are momentul unghiular orbital zero: orbitalul este de simetrie cilindrică şi nu prezintă noduri unghiulare, văzut în lungul axei internucleare. Simbolul termenului pentru H_2^+ este deci Σ. Ca şi în atomi, se foloseşte un indice superior cu valoarea $2S + 1$ pentru a desemna multiplicitatea termenului. În acest caz, întrucât există un singur electron, $S = 1/2$, iar simbolul termenului este $^2\Sigma$, un termen de dublet. Paritatea totală a termenului se adaugă ca un indice inferior, în dreapta şi (dacă există mai mulţi electroni) se calculează astfel:

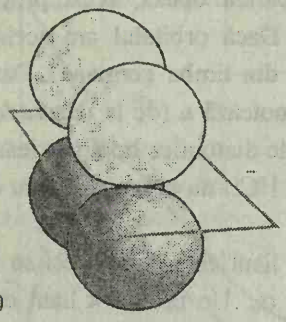
$$g \times g = g \qquad u \times u = g, \qquad u \times g = u$$

(Regulile se pot obţine, dacă se interpretează g ca +1 şi u ca −1.) Pentru H_2^+, paritatea singurului orbital ocupat este g, deci şi termenul este g şi notaţia completă este $^2\Sigma_g$. Simbolul termenului pentru orice moleculă diatomică homonucleară cu înveliş complet este $^1\Sigma_g$, pentru că spinul este zero (toţi electronii sunt împerecheaţi), nu există nici un moment unghiular orbital de la un înveliş închis şi deci paritatea totală este g.

Un electron π are o unitate de moment unghiular orbital în jurul axei internucleare şi, dacă există un singur electron exterior unui înveliş închis, acesta conduce la un termen Π. Dacă există doi electroni (ca în O_2), atunci simbolul termenului poate fi Σ (dacă electronii orbitează în sensuri opuse, cum este cazul în care electronii ocupă orbitali π diferiţi) sau Δ (dacă orbitează în aceeaşi direcţie, ca în cazul în care electronii ocupă acelaşi orbital π). Pentru O_2, cei doi electroni π ocupă orbitali diferiţi, cu spini paraleli şi deci termenul fundamental este $^3\Sigma$. Paritatea totală a moleculei este:

$$(\text{nivel închis}) \times g \times g = g$$

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR



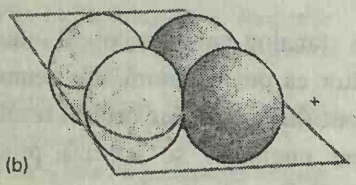


Fig. 14.34. Simetria ± se referă la simetria unui orbital la reflectarea într-un plan ce conţine cele două nuclee.

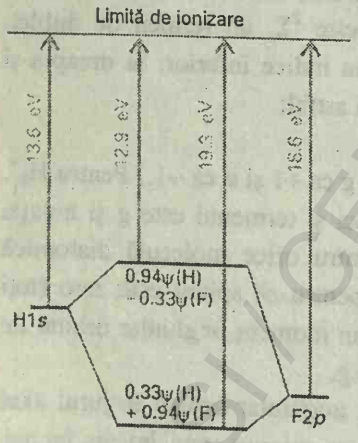


Fig. 14.35. Nivelele de energie ale orbitalilor atomici ai H şi F şi orbitalii moleculari pe care-i formează. În orbitalul liant predomină caracter de atom F (88%), iar în orbitalul antiliant predomină caracter de atom H (88%).

Simbolul termenului este deci $^3\Sigma_g$.

În sfârşit, un indice superior + sau − pe un simbol al termenului Σ desemnează comportarea funcţiei de undă moleculare în raport cu reflexia într-un plan conţinând nucleele (Fig. 14.34). Pentru O_2, un electron este $2\pi_x$, care schimbă semnul la reflexia în planul *yz*, iar celălalt este $2\pi_y$, care nu schimbă semnul. Simetria de reflexie totală este deci:

(nivel închis)×(+)×(−) = (−)

iar simbolul complet al termenului este $^3\Sigma_g^-$. Necesitatea tuturor acestor notaţii pe simbolul de bază va deveni evidentă la regulile de selecţie spectroscopice din capitolul 17.

14.7. Molecule diatomice heteronucleare

O **moleculă diatomică heteronucleară** este o moleculă diatomică formată din atomi a două elemente diferite, ca de exemplu CO şi HCl. Distribuţia electronică din legătura covalentă dintre atomi nu este egal repartizată, pentru că este favorabil energetic ca perechea de electroni să se găsească mai aproape de unul dintre atomi. Această neechivalenţă conduce la o **legătură polară**, adică o legătură covalentă în care perechea de electroni este inegal distribuită între cei doi atomi. Legătura din HF, de exemplu, este polară, cu perechea de electroni mai apropiată de atomul de F, mai electronegativ. Acumularea perechii de electroni în apropierea atomului de F determină o sarcină netă negativă pe acest atom, numită **sarcină parţială negativă** şi notată δ−. Există o **sarcină parţială pozitivă** compensatoare δ+ pe atomul de H.

Legături polare

O legătură polară constă din doi electroni într-un orbital de forma:

$$\psi = c_A\psi(A) + c_B\psi(B) \qquad (13)$$

cu coeficienţi diferiţi. Proporţia orbitalului atomic ψ(A) din legătură este c_A^2, iar a orbitalului ψ(B) este c_B^2. O legătură nepolară are $c_A^2 = c_B^2$, iar o legătură pur ionică are unul din coeficienţi zero (deci, A^+B^- ar avea $c_A = 0$ şi $c_B = 1$). Orbitalul atomic cu energie mai joasă aduce o contribuţie mai mare la orbitalul molecular liant. Situaţia opusă este valabilă pentru orbitalul antiliant, a cărui componentă dominantă provine dintr-un orbital atomic cu energie mai mare.

Aceste considerente pot fi ilustrate pe molecula de HF şi examinarea energiilor orbitalilor atomici din energiile de ionizare ale atomilor. Forma generală a orbitalilor moleculari este:

$$\psi = c_H\psi(H) + c_F\psi(F)$$

unde ψ(H) este un orbital H1*s* şi ψ(F) este un orbital F2*p*. Orbitalul H1*s* este situat cu 13,6 eV sub energia de zero (protonul separat de electron), iar orbitalul F2*p* cu 18,6 sub energia de zero (Fig. 14.35). Prin urmare, orbitalul σ liant din HF este în principal F2*p*, iar orbitalul σ antiliant este în principal

orbital H1*s* şi deci există o sarcină parţială negativă pe atomul de F şi o sarcină parţială pozitivă pe atomul de H.

Principiul variaţional

O cale sistematică de a găsi coeficienţii din combinaţiile liniare folosite la construirea orbitalilor moleculari este oferită de **principiul variaţional**:

> Dacă se foloseşte o funcţie de undă arbitrară pentru calcularea energiei, atunci valoarea calculată nu este niciodată mai mică decât valoarea reală.

Funcţia de undă arbitrară se numeşte **funcţie de undă de încercare**. Principiul implică faptul că, dacă se variază coeficienţii din funcţia de încercare până se realizează energia minimă, atunci acei coeficienţi vor fi cei mai buni. Se poate ajunge la o energie mai mică dacă se foloseşte o funcţie de undă mai complicată (de exemplu, luând o combinaţie liniară de mai mulţi orbitali atomici pe fiecare atom), dar se va obţine orbitalul molecular optim care poate fi construit din setul dat de orbitali atomici.

Metoda poate fi ilustrată folosind funcţia de undă de încercare:

$$\psi = c_A\psi(A) + c_B\psi(B)$$

După cum se va arăta în *Justificarea* următoare, coeficienţii sunt daţi de soluţiile a două **ecuaţii seculare**[5] :

$$\begin{aligned}(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B &= 0\\ (\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B &= 0\end{aligned} \qquad (14)$$

unde α se numeşte **integrală coulombiană**. Ea poate fi interpretată ca energia electronului când ocupă $\psi(A)$ (pentru α_A) sau $\psi(B)$ (pentru α_B) şi este negativă. Într-o moleculă diatomică homonucleară, $\alpha_A = \alpha_B$. Integrala β se numeşte **integrala de rezonanţă** (din considerente clasice). Ea se anulează dacă orbitalii nu se acoperă, iar la lungimi de legătură la echilibru este de obicei negativă.

JUSTIFICARE

Funcţia de încercare:

$$\psi = c_A\psi(A) + c_B\psi(B)$$

este reală, dar nu normalizată, pentru că, în acest stadiu, coeficientul poate lua valori arbitrare şi deci în continuare se scrie $\psi^* = \psi$, dar nu se presupune că $\int\psi^2 d\tau = 1$. Energia orbitalului este valoarea medie aşteptată de la operatorul energiei (Hamiltonianul *H*, §11.5):

$$E = \frac{\int\psi^* H\psi d\tau}{\int\psi^*\psi d\tau}$$

[5] Termenul "secular" provine din latină, pentru vârstă sau generaţie. El a ajuns din astronomie, unde apar aceleaşi ecuaţii în legătură cu modificările orbitelor planetare ce se acumulează lent.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Trebuie căutate valorile coeficienţilor din funcţia de încercare, care minimizează valoarea lui E. Aceasta este o problemă de calcul standard şi se rezolvă prin găsirea coeficienţilor pentru care:

$$\frac{\partial E}{\partial c_A}=0 \quad \text{şi} \quad \frac{\partial E}{\partial c_B}=0$$

Prima etapă este exprimarea celor două integrale prin coeficienţi. Numitorul este:

$$\begin{aligned}\int\psi^2 d\tau &= \int\{c_A\psi(A)+c_B\psi(B)\}^2 d\tau \\ &= c_A^2\int\psi(A)^2 d\tau + c_B^2\int\psi(B)^2 d\tau + 2c_Ac_B\int\psi(A)\psi(B)d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS\end{aligned}$$

întrucât orbitalii atomici individuali sunt normalizaţi, iar cea de a treia integrală este integrala de acoperire S (ec. 12). Numărătorul este:

$$\begin{aligned}\int\psi H\psi d\tau &= \int\{c_A\psi(A)+c_B\psi(B)\}H\{c_A\psi(A)+c_B\psi(B)\}d\tau \\ &= c_A^2\int\psi(A)H\psi(A)d\tau + c_B^2\int\psi(B)H\psi(B)d\tau + 2c_Ac_B\int\psi(A)H\psi(B)d\tau\end{aligned}$$

În această expresie există integrale complicate, dar se pot nota prin:

$$\alpha_A=\int\psi(A)H\psi(A)d\tau \qquad \alpha_B=\int\psi(B)H\psi(B)d\tau$$

$$\beta=\int\psi(A)H\psi(B)d\tau$$

Atunci:

$$\int\psi H\psi d\tau = c_A^2\alpha_A + c_B^2\alpha_B + 2c_Ac_B\beta$$

Expresia completă pentru E este:

$$E=\frac{c_A^2\alpha_A + c_B^2\alpha_B + 2c_Ac_B\beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS}$$

Minimul său se găseşte prin derivare în raport cu cei doi coeficienţi. Aceasta necesită calcule elementare, dar relativ greoaie, iar rezultatul final este ec. 14.

Pentru a rezolva ecuaţiile seculare în raport cu coeficienţii, trebuie cunoscută energia E a orbitalului. Ca pentru orice set de ecuaţii simultane, ecuaţiile seculare au o soluţie, dacă **determinantul secular**, adică determinantul coeficienţilor, este zero, deci dacă:

$$\begin{vmatrix}\alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E\end{vmatrix}=0 \qquad (15)$$

Acest determinant se dezvoltă într-o ecuaţie de gradul doi (vezi exemplul 14.10) Cele două rădăcini ale sale dau energiile orbitalilor moleculari, lianţi şi antilianţi, formaţi din orbitalii atomici şi, conform principiului variaţional, aceste rădăcini sunt cele mai bune energii pentru setul de bază dat.

Exemplul 14.10. *Găsirea rădăcinilor unui determinant secular*

Să se găsească energiile E ale orbitalilor, liant şi antiliant, ai unei molecule diatomice homonucleare, prin rezolvarea ec. 15.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda. Trebuie să ştim că un determinant 2×2 se dezvoltă astfel:

$$\begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix} = AD - BC$$

Rezolvare. Prin aplicarea regulii de dezvoltare a determinantului la ec. 15, cu $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, se obţine:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

Soluţiile acestei ecuaţii sunt:

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \qquad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

Exerciţiul E14.10. Să se calculeze coeficienţii care corespund acestor două energii.

[Vezi mai jos, ec.16]

Valorile coeficienţilor din combinaţia liniară s-au obţinut prin rezolvarea ecuaţiilor seculare, folosind cele două energii obţinute din determinantul secular: energia inferioară conduce la coeficienţii pentru orbitalul molecular liant, iar energia superioară dă coeficienţii pentru orbitalul molecular antiliant. Ecuaţiile seculare dau expresiile pentru raportul coeficienţilor în fiecare caz şi deci este necesară încă o ecuaţie pentru a găsi valorile lor individuale. Această ecuaţie s-a obţinut impunând condiţia ca cea mai bună funcţie de undă să fie normalizată, ceea ce înseamnă că, în acest stadiu final, trebuie ca (din ec. 12):

$$\int \psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1$$

Două cazuri simple

Soluţiile complete pentru ecuaţiile seculare sunt destul de complicate, chiar pentru determinanţii 2×2, dar există două cazuri în care rădăcinile pot fi scrise foarte simplu.

Din exemplul 14.10 se observă că, dacă cei doi atomi sunt identici, atunci se poate scrie: $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, iar soluţiile sunt:

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \qquad c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \qquad c_B = c_A$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \qquad c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \qquad c_B = -c_A$$

În acest caz, funcţia liantă optimă are forma:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}\{\psi(A) + \psi(B)\} \qquad (16a)$$

iar funcţia antiliantă corespunzătoare este:

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\{\psi(A) - \psi(B)\} \qquad (16b)$$

în concordanţă cu discuţia deja prezentată pentru moleculele diatomice homonucleare.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă neglijarea acoperirii este justificată, determinantul secular este:

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

iar soluţiile sale pot fi exprimate prin parametrul ζ, cu semnificaţia:

$$\operatorname{tg} 2\zeta = \frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \qquad (17a)$$

Soluţiile sunt:

$$E = \alpha_A - \beta \cot\zeta \qquad \psi = -(\sin\zeta)\psi(A) + (\cos\zeta)\psi(B) \qquad (17b)$$
$$E = \alpha_B + \beta \cot\zeta \qquad \psi = (\cos\zeta)\psi(A) + (\sin\zeta)\psi(B)$$

O trăsătură importantă care reiese din aceste soluţii este aceea că, pe măsură ce diferenţa de energie $\alpha_A - \alpha_B$ dintre cei doi orbitali atomici creşte, valoarea lui ζ scade[6]. Dacă diferenţa de energie este mare, energiile orbitalilor moleculari diferă foarte puţin de acelea ale orbitalilor atomici, ceea ce implică faptul că efectele liante şi antiliante sunt mici. Adică, *efectele liante şi antiliante cele mai puternice se obţin atunci când cei doi orbitali participanţi au energii similare, apropiate.*

Să aplicăm acum aceste constatări generale la acidul fluorhidric. În HF, energiile de ionizare ale orbitalilor de valenţă sunt următoarele:

H1*s*: 13,6 eV F2*s*: 40,2 eV F2*p*: 18,6 eV

Întrucât orbitalii F2*p* şi H1*s* au energii mult mai apropiate decât orbitalii F2*s* şi H1*s*, într-o primă aproximaţie se poate neglija contribuţia orbitalului F2*s*. Mai general, diferenţa de energie este justificată pentru neglijarea contribuţiei la legătură a orbitalilor miezului, întrucât aceştia diferă mult în energie de orbitalii de valenţă. Orbitalii miezului unui atom pot avea o energie similară cu orbitalii miezului altui atom; dar interacţiunea miez-miez este cu totul neglijabilă întrucât, după cum s-a arătat, acoperirea dintre ei (şi deci valoarea lui β) este foarte mică.

Exemplul 14.11. *Calcularea orbitalilor moleculari ai HF*

Să se calculeze funcţiile de undă şi energiile orbitalilor σ din molecula de HF, luând $\beta = -2{,}0$ eV.

Metoda. Pentru folosirea ec. 17, trebuie să cunoaştem valorile integralelor coulombiene α_H şi α_F. Întrucât ele reprezintă energiile electronilor H1s şi F2p, respectiv, se poate aprecia că ele sunt aproximativ egale (şi negative) cu energiile de ionizare ale atomilor. Se calculează ζ şi apoi se scrie funcţia de undă, folosind ec. 17.

---

[6] Întrucât $\tan x \approx x$ şi $\cot x \approx 1/x$ când $x << 1$, dacă $\alpha_A - \alpha_B$ este mare, $\tan\zeta = \beta/(\alpha_A - \alpha_B)$. Atunci, energiile celor doi orbitali moleculari sunt:

$E = \alpha_A - \beta \cot\zeta \approx \alpha_B$ şi $E \approx \alpha_B + \beta \cot\zeta \approx \alpha_A$

întrucât $\sin x \approx x$ şi $\cos x \approx 1$, când $x << 1$, orbitalii sunt respectiv $\psi(B)$ aproape pur şi $\psi(A)$ aproape pur.

BCU IASI / CENTRU VECHI / LIBRARY

Rezolvare. Rezultă că ar trebui să folosim $\alpha_H = -13{,}6$ eV şi $\alpha_F = -18{,}6$ eV, care dau $\tan 2\zeta = -0{,}800$ şi deci $\zeta = -19{,}33°$. Atunci,

$E = -19{,}3$ eV $\quad\quad \psi = 0{,}33\psi(H) + 0{,}94\psi(F)$

$E = -12{,}9$ eV $\quad\quad \psi = 0{,}94\psi(H) - 0{,}33\psi(F)$

Comentariu. Observăm că orbitalul de energie mai mică (acela cu energia -19,3 eV) cuprinde mai mult orbital F2p decât H1s, iar orbitalul antiliant cu energie mai mare este alcătuit invers (Fig. 14.35).

Exerciţiul E14.11. Energia de ionizare a Cl este 13,1 eV; să se găsească forma şi energiile orbitalilor σ din molecula de HCl, folosind $\beta = -2{,}0$ eV.

[$E = -11.3$ eV, $\psi = -0{,}66\psi(H) + 0{,}75\psi(Cl)$; $E = -15{,}4$ eV, $\psi = 0{,}75\psi(H) + 0{,}66\psi(Cl)$]

Metode semiempirice şi ab initio

Se va arăta acum modul în care se găsesc coeficienţii LCAO pentru molecule diatomice: ecuaţiile seculare se rezolvă în raport cu energiile şi se folosesc acele energii pentru care se obţin coeficienţii optimi. Mai este încă problema de a cunoaşte valorile integralelor coulombiene şi de rezonanţă. O cale pentru evaluarea lor este din măsurători spectroscopice (cum ar fi energii de ionizare, ca în exemplul 14.11). Această combinare de date empirice şi calcule mecanic-cuantice a condus la **metode semiempirice** de calcul a structurii moleculare. Tendinţa modernă totuşi, în special pentru molecule mici, dar tot mai mult şi pentru cele mai mari, este de a calcula exact integralele pe baza principiilor mecanicii cuantice. Aceste **metode ab initio** necesită calcule numerice laborioase şi, de aceea, chimiştii teoreticieni sunt printre cei mai asidui utilizatori ai calculatoarelor.

ORBITALI MOLECULARI PENTRU SISTEME POLIATOMICE

Legăturile din moleculele poliatomice se construiesc în acelaşi fel ca în moleculele diatomice, singura diferenţă fiind că se folosesc mai mulţi orbitali atomici pentru a construi orbitalii moleculari, iar aceşti orbitali moleculari se extind pe întreaga moleculă. În general, un orbital molecular are forma:

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \tag{18}$$

unde ψ_i sunt orbitali atomici de o simetrie dată (de exemplu, de simetrie σ cilindrică într-o moleculă liniară). În H_2O, de exemplu, orbitalii atomici sunt cei doi orbitali H1*s*, orbitalii O2*s* şi cei trei orbitali O2*p* (dacă se consideră numai stratul de valenţă). Din aceşti şase orbitali atomici se pot construi şase orbitali moleculari care sunt răspândiţi peste cei trei atomi. Orbitalii moleculari au energii diferite: orbitalii de legătură cei mai puternici, de energie minimă, au cel mai mic număr de noduri între atomii adiacenţi, iar

orbitalii cei mai puternic antilianţi, cu energia cea mai mare, au numărul cel mai mare de noduri între atomii învecinaţi.

Principala diferenţă dintre moleculele diatomice şi poliatomice constă în numărul mai mare de forme posibile: o moleculă diatomică este în mod obligatoriu liniară, dar o moleculă triatomică, de exemplu, poate fi liniară sau unghiulară, cu un anumit unghi de legătură. În principiu, forma unei molecule poliatomice, cu specificarea simetriei sale, lungimea legăturilor şi unghiurile dintre ele, pot fi prevăzute prin calcularea energiei totale a moleculei pentru o varietate de conformaţii şi, apoi, identificarea uneia care conduce la energia cea mai joasă. Cu toate acestea, o analiză mai atentă a trăsăturilor care controlează geometria moleculară se poate obţine prin examinarea orbitalilor şi energiilor lor într-o manieră mai descriptivă. Se va exemplifica aceasta prin examinarea moleculei de H_2O, care are un unghi de legătură experimental de 104°.

14.8. Diagrame Walsh

Orbitalii moleculari ai H_2O (şi, în general, ai moleculelor H_2X) au forma:

$$\psi = c_1\psi(H_A) + c_2\psi(H_B) + c_3\psi_{2s}(O) + c_4\psi_{2p_x}(O) + c_5\psi_{2p_y}(O) + c_6\psi_{2p_z}(O)$$

Există şase astfel de orbitali (pentru că sunt construiţi din şase orbitali atomici) şi opt electroni de valenţă care trebuie aranjaţi pe aceştia. Cel mai simplu procedeu este considerarea a două conformaţii ale moleculei, molecula liniară, la 180° şi molecula unghiulară, la 90° şi să se identifice apoi cum trec orbitalii moleculari dintr-o formă în alta, când unghiul dintre legături variază de la 180° la 90°. Procedeul conduce la construirea unei **diagrame Walsh**, o diagramă care arată variaţia energiei orbitalilor cu geometria moleculară.

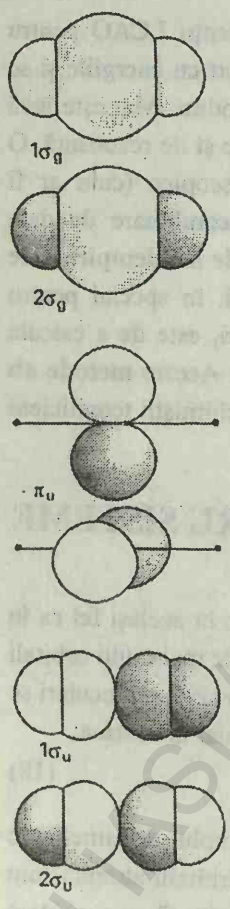


Fig. 14.36. Orbitalii moleculari care pot fi construiţi din orbitalii atomici H1*s*, O2*s* şi O2*p*, într-o moleculă H_2O ipotetică, liniară.

Diagrama Walsh pentru molecule H_2X

Se poate identifica forma generală a orbitalilor moleculari necesari pentru examinarea moleculei unghiulare de H_2O, stabilind care combinaţii liniare au simetria corectă pentru formarea orbitalilor . În acest stadiu se va folosi un procedeu intuitiv; în capitolul 15 se va arăta prin calcul cum se aleg combinaţiile.

În molecula ipotetică liniară HOH, orbitalii moleculari (Fig. 14.36) pot fi clasificaţi în σ sau π şi au forma:

σ_g: $\psi = c_1\psi_{2s}(O) + c_2\{\psi(H_A) + \psi(H_B)\}$ (doi orbitali)

π_u: $\psi = \psi_{2p_x}(O)$ şi $\psi_{2p_z}(O)$ (fiecare câte un orbital)

σ_u: $\psi = c_1\psi_{2p_y}(O) + c_2\{\psi(H_A) - \psi(H_B)\}$ (doi orbitali)

S-au adăugat notaţiile pentru paritate, dar ele nu ne mai arată care sunt lianţi şi care antilianţi. Astfel, există doi orbitali σ_g, unul liant (cu cei doi coeficienţi de acelaşi semn) şi altul antiliant (cu coeficienţi de semn opus). Nu există orbitali cu simetrie π pe atomi de H şi, deci, orbitalii O2p_x şi O2p_z

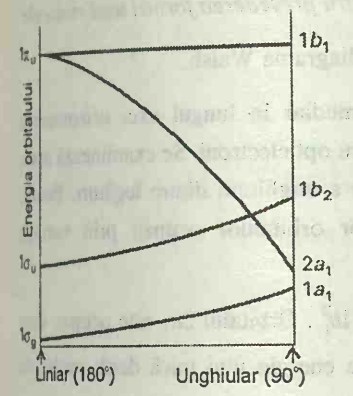


Fig. 14.37. Diagrama Walsh pentru H_2O. Energiile moleculei liniare sunt indicate în stânga (vezi Fig. 14.36 pentru compoziţiile lor.), iar pentru molecula la 90°, sunt indicate în dreapta (vezi Fig. 14.38). Molecula reală are un unghi de legătură de 104°.

nu formează orbitali moleculari lianţi şi antilianţi. Ei sunt exemple de **orbitali nelianţi**, orbitali care nu contribuie direct la legătura dintre atomi. Coeficienţii din orbitalii moleculari pot fi găsiţi în mod obişnuit, scriind şi rezolvând determinanţi seculari, folosind estimări ale integralelor coulombiene şi de rezonanţă şi energiile orbitalilor indicate în stânga diagramei din Fig. 14.37.

În molecula ipotetică unghiulară, la 90°, orbitalii moleculari se formează din următoarele grupuri de orbitali atomici (Fig. 14.38):

$$a_1\colon\ \psi = c_1\psi_{2s}(\mathrm{O}) + c_2\psi_{2p_z}(\mathrm{O}) + c_3\{\psi(\mathrm{H_A}) + \psi(\mathrm{H_B})\}$$

$$b_1\colon\ \psi = \psi_{2p_x}(\mathrm{O})$$

$$b_2\colon\ \psi = c_1\psi_{2p_y}(\mathrm{O}) + c_2\{\psi(\mathrm{H_A}) - \psi(\mathrm{H_B})\}$$

Nu se mai pot clasifica orbitalii în σ şi π, întrucât aceste notaţii se folosesc numai când există o axă de simetrie; notaţiile folosite aici vor fi explicate în capitolul 15 (ca şi alegerea orbitalilor din care se construieşte fiecare orbital molecular). Există trei orbitali a_1 (întrucât s-au combinat trei orbitali atomici), doi orbitali b_2 şi un orbital b_1 (neliant). Trăsătura esenţială a teoriei orbitalilor moleculari este formarea orbitalilor moleculari din toţi orbitalii atomici disponibili care au aceeaşi simetrie, iar combinaţiile liniare scrise mai sus pot fi considerate ca o grupare de orbitali atomici în clase cu diferite simetrii. Această grupare formează subiectul capitolului 15.

Orbitalul cu energie minimă din H_2O la 90° este acela notat cu a_1, construit prin acoperirea orbitalului O_{2p_z} cu combinaţia ψ(A) + ψ(B) a orbitalilor H1*s*. Pe măsură ce unghiul dintre legături variază spre 180°, cei doi orbitali H1*s* se acoperă mai puţin, iar contribuţia la orbitalul molecular a orbitalului O2*s* creşte. În molecula la 180°, O2*s* este singura contribuţie de la atomul de O la orbitalul $1a_1$. Înlocuirea orbitalului O_{2p_z} cu O2*s* scade energia orbitalului. Energia orbitalului $1b_2$ este de asemenea scăzută, pentru că acoperirea nefavorabilă H–H scade, iar orbitalii H1*s* se deplasează într-o poziţie mai bună pentru orbitalul $2a_1$. El este un orbital O2*s* pur din moleculă la 90°, dar se corelează cu un orbital O_{2p_z} din moleculă la 180°. Prin urmare, el prezintă o creştere bruscă de energie pe măsură ce unghiul de legătură creşte. Orbitalul $1b_1$ este un orbital O2*p* neliant, perpendicular pe planul moleculei la 90° şi rămâne neliant în molecula liniară. Deci, energia sa variază puţin cu unghiul.

Forma moleculei de H_2O

Principalul factor care determină ca molecula de H_2O să fie unghiulară sau nu este ocuparea orbitalului $2a_1$. Acesta este orbitalul cu un considerabil caracter O2*s* în molecula unghiulară şi nu în molecula liniară. Prin urmare, o energie totală mai mică se realizează dacă, prin ocuparea sa, molecula este unghiulară. Forma adoptată de o moleculă de H_2O depinde deci de numărul de electroni care ocupă orbitalii.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR

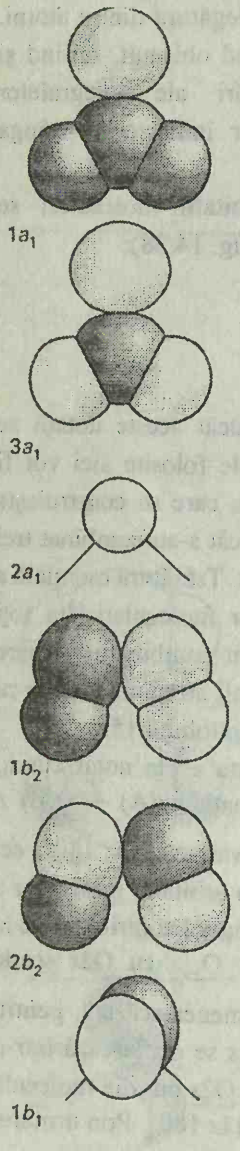


Fig. 14.38. Orbitalii moleculari care pot fi construiţi din orbitalii atomici H1*s*, O2*s* şi 2*p* într-o moleculă ipotetică de H_2O cu unghiul de 90°.

Exemplul 14.12. *Folosirea diagramei Walsh pentru prevederea formei unei molecule*

Să se prevadă forma moleculei de H_2O din diagrama Walsh.

Metoda. Se alege un unghi de legătură intermediar în lungul axei orizontale a diagramei H_2O din Fig. 14.37 şi se completează cu opt electroni. Se examinează apoi, dacă energia poate fi redusă printr-o modificare a unghiului dintre legături. Pentru aceasta, se urmăreşte efectul asupra energiilor orbitalilor ocupaţi prin variaţia unghiului legăturilor.

Rezolvare. Configuraţia rezultată este $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$. Orbitalul $2a_1$ este ocupat, deci este de aşteptat ca molecula neliniară să posede energie mai mică decât molecula liniară.

Exerciţiul E14.12. Să se prevadă forma moleculei de BeH_2. [Liniară]

14.9. Aproximaţia Hückel

Teoria orbitalilor moleculari se aplică şi la molecule mari, precum şi la agregate extinse de atomi, cum sunt materialele solide. Vom considera două exemple: **molecule conjugate**, în care există o alternanţă de legături simple şi duble de-a lungul unui lanţ de atomi de carbon, şi **solidele**.

Diagramele nivelelor de energie ale orbitalilor moleculari π la molecule conjugate se pot construi folosind o serie de aproximaţii propuse de Erich Hückel în 1931. În abordarea sa, orbitalii π sunt trataţi separat de orbitalii σ, aceştia din urmă formând un cadru rigid, care determină forma moleculei. Toţi atomii de carbon sunt trataţi identic şi deci toate integralele coulombiene α sunt luate egale. De exemplu, în etenă, se consideră legăturile σ ca fixe şi se caută energia legăturii π, precum şi a legăturii antiliante corespunzătoare. În butadienă (CH_2=CH–CH=CH_2), cadrul σ CH_2–CH–CH–CH_2 este considerat fix şi se caută orbitalii π răspândiţi peste cei patru atomi de carbon.

Determinantul secular

Se exprimă orbitalii π ca LCAO de orbitali C2*p*. În etenă, se scrie:

$$\psi = c_A\psi(A) + c_B\psi(B)$$

iar în butadienă:

$$\psi = c_A\psi(A) + c_B\psi(B) + c_C\psi(C) + c_D\psi(D)$$

unde ψ(A) este un orbital C2*p* pe atomul A, ş.a.m.d. Apoi, se găsesc coeficienţii optimi şi energiile cu ajutorul principiului variaţional, aşa cum s-a explicat în §14.7. Adică, trebuie rezolvat determinantul secular, care în cazul etenei este ec. 15 cu $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$. Determinantul pentru butadienă este similar, dar aici contribuie mai mulţi atomi, care fiind la distanţe diferite, au integrale de acoperire şi de rezonanţă diferite.

Etena:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

BCU IAŞI CENTRUL DE CARTE

Butadiena:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{AB} - ES_{AB} & \beta_{AC} - ES_{AC} & \beta_{AD} - ES_{AD} \\ \beta_{BA} - ES_{BA} & \alpha - E & \beta_{BC} - ES_{BC} & \beta_{BD} - ES_{BD} \\ \beta_{CA} - ES_{CA} & \beta_{CB} - ES_{CB} & \alpha - E & \beta_{CD} - ES_{CD} \\ \beta_{DA} - ES_{DA} & \beta_{DB} - ES_{DB} & \beta_{DC} - ES_{DC} & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Rădăcinile determinantului pentru etenă pot fi găsite foarte uşor (ele sunt aceleaşi ca în exemplul 14.10). Cu toate acestea, este evident că, pentru calcule elementare, rădăcinile determinantului butadienei sunt mai dificil de găsit. Într-un calculator modern pot fi calculate toate integralele de rezonanţă şi de acoperire, dar o imagine globală asupra diagramei nivelelor de energie ale orbitalilor moleculari se poate obţine foarte uşor, dacă se fac următoarele **aproximaţii Hückel** simplificatoare:

Toate integralele de acoperire sunt considerate egale cu zero.

Toate integralele de rezonanţă dintre atomi neadiacenţi se iau egale cu zero.

Toate integralele de rezonanţă rămase sunt egale (cu β).

Evident că aceste aproximaţii sunt foarte severe, dar ele ne permit să calculăm cel puţin o schemă generală a nivelelor de energie ale orbitalilor moleculari cu foarte puţin efort. Ipotezele făcute conduc la următoarea structură a determinantului secular:

Toate elementele diagonale sunt $\alpha - E$

Elementele nediagonale între atomii vecini sunt β

Toate celelalte elemente sunt 0.

Etena şi orbitalii de frontieră

Pentru etenă, aproximaţia Hückel conduce la:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Determinatul se dezvoltă la:

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

iar rădăcinile sale sunt:

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta$$

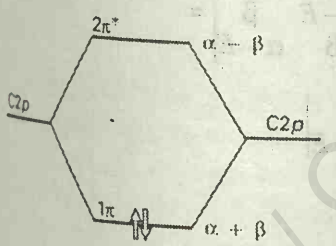


Fig. 14.39. Nivelele de energie ale orbitalilor moleculari Hückel pentru etilenă. Doi electroni ocupă orbitalul π inferior.

Semnul plus corespunde la combinaţia liantă (β este negativ) iar semnul minus corespunde la combinaţia antiliantă (Fig. 14.39). Principiul de construire conduce atunci la configuraţia $1\pi^2$, întrucât fiecare atom de carbon furnizează câte un electron sistemului π, în concordanţă cu discuţia calitativă anterioară. El merge însă mai departe, pentru că avem o estimare a energiei de legătură (β) şi se poate vedea că o stare excitată a moleculei, când un electron este excitat în orbitalul π^*, este situată cu circa 2β deasupra stării fundamentale. Constanta β este adesea lăsată ca un parametru ajustabil; o valoare aproximativă pentru legăturile π din acoperirea (C2*p*, C2*p*) este de circa –75 kJ/mol, corespunzând la –0,8 eV.

Cel mai înalt orbital molecular ocupat din etenă, HOMO (de la *the Highest Occupied Molecular Orbital*) este orbitalul 1π; **cel mai coborât orbital molecular vacant**, LUMO (de la *the Lowest Unoccupied Molecular*

Orbital) este orbitalul $2\pi^*$. Aceşti doi orbitali formează împreună **orbitalii de frontieră** ai moleculelor. Orbitalii de frontieră sunt importanţi, întrucât ei sunt răspunzători în cea mai mare parte pentru proprietăţile chimice şi spectrale ale moleculei.

Butadiena şi energia de legătură a electronilor π

Pentru butadienă, aproximaţiile conduc la determinantul:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

Exemplul 14.13. *Găsirea rădăcinilor unui determinant*

Să se găsească rădăcinile determinantului secular al butadienei.

Metoda. Determinantul 4×4 se dezvoltă printr-o serie de operaţii în determinanţi 2×2, trataţi în exemplul 14.10. După dezvoltare, termenii se grupează pentru a da un polinom în E, care se egalează cu zero şi se rezolvă în raport cu E. Un determinant 4×4 se dezvoltă într-o ecuaţie de gradul 4, dar se va arăta că el poate fi exprimat ca o ecuaţie de gradul 2, care poate fi rezolvată prin metode elementare.

Rezolvare.

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} =$$

$$= (\alpha-E)\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} - \beta\begin{vmatrix} \beta & \beta & 0 \\ 0 & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} =$$

$$= (\alpha-E)^2\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} - \beta(\alpha-E)\begin{vmatrix} \beta & \beta \\ 0 & \alpha-E \end{vmatrix} -$$

$$-\beta^2\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} + \beta^2\begin{vmatrix} 0 & \beta \\ 0 & \alpha-E \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha-E)^4 - (\alpha-E)^2\beta^2 - (\alpha-E)^2\beta^2 - (\alpha-E)^2\beta^2 + \beta^4 =$$

$$= (\alpha-E)^4 - 3(\alpha-E)^2\beta^2 + \beta^4 = 0$$

Determinantul dezvoltat are forma unei ecuaţii de gradul doi:

$$x^2 - 3x + 1 = 0, \quad \text{cu} \quad x = \left(\frac{\alpha-E}{\beta}\right)^2$$

Rădăcinile sunt $x = 2{,}62$ şi $0{,}38$. Prin urmare, energiile celor patru MO-LCAO sunt:

$$E = \alpha \pm 1{,}62\beta, \quad \alpha \pm 0{,}62\beta$$

Exerciţiul E14.13. Să se scrie şi să se dezvolte determinantul secular pentru ciclobutadienă. [Vezi exemplul 14.14]

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Orbital) este orbitalul $2\pi^*$. Aceşti doi orbitali formează împreună **orbitalii de frontieră** ai moleculelor. Orbitalii de frontieră sunt importanţi, întrucât ei sunt răspunzători în cea mai mare parte pentru proprietăţile chimice şi spectrale ale moleculei.

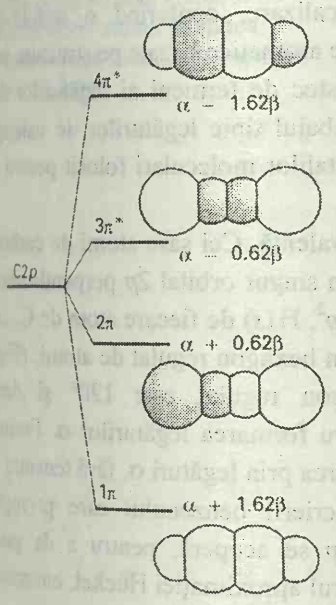


Fig. 14.40. Nivelele de energie ale orbitalilor moleculari Hückel ai butadienei şi vedere de sus asupra orbitalilor π corespunzători. Cei patru electroni *p* (dat câte unul de fiecare atom de C) ocupă cei doi orbitali π inferiori. Notăm că orbitalii sunt delocalizaţi.

Butadiena şi energia de legătură a electronilor π

Pentru butadienă, aproximaţiile conduc la determinantul:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

Exemplul 14.13. *Găsirea rădăcinilor unui determinant*

Să se găsească rădăcinile determinantului secular al butadienei.

Metoda. Determinantul 4×4 se dezvoltă printr-o serie de operaţii în determinanţi 2×2, trataţi în exemplul 14.10. După dezvoltare, termenii se grupează pentru a da un polinom în *E*, care se egalează cu zero şi se rezolvă în raport cu *E*. Un determinant 4×4 se dezvoltă într-o ecuaţie de gradul 4, dar se va arăta că el poate fi exprimat ca o ecuaţie de gradul 2, care poate fi rezolvată prin metode elementare.

Rezolvare.

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} =$$

$$= (\alpha-E)\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} - \beta\begin{vmatrix} \beta & \beta & 0 \\ 0 & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} =$$

$$= (\alpha-E)^2\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} - \beta(\alpha-E)\begin{vmatrix} \beta & \beta \\ 0 & \alpha-E \end{vmatrix} -$$

$$-\beta^2\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} + \beta^2\begin{vmatrix} 0 & \beta \\ 0 & \alpha-E \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha-E)^4 - (\alpha-E)^2\beta^2 - (\alpha-E)^2\beta^2 - (\alpha-E)^2\beta^2 + \beta^4 =$$

$$= (\alpha-E)^4 - 3(\alpha-E)^2\beta^2 + \beta^4 = 0$$

Determinantul dezvoltat are forma unei ecuaţii de gradul doi:

$$x^2 - 3x + 1 = 0, \quad \text{cu} \quad x = \left(\frac{\alpha-E}{\beta}\right)^2$$

Rădăcinile sunt $x = 2{,}62$ şi $0{,}38$. Prin urmare, energiile celor patru MO-LCAO sunt:

$$E = \alpha \pm 1{,}62\beta, \quad \alpha \pm 0{,}62\beta$$

Exerciţiul E14.13. Să se scrie şi să se dezvolte determinantul secular pentru ciclobutadienă. [Vezi exemplul 14.14]

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exerciţiul E14.14. Să se repete calculul pentru benzen. [Paragraful următor]

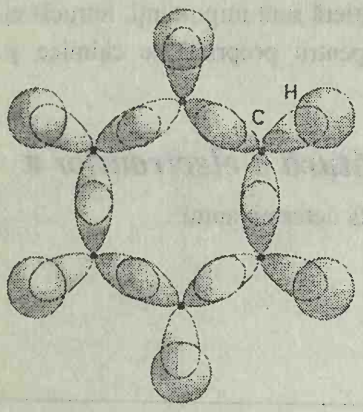


Fig. 14.41. Cadrul σ al benzenului este format prin acoperirea orbitalilor *s* şi *p* care se află în planul inelului şi care sunt descrişi aici ca hibrizi Csp^2. Aceşti orbitali se potrivesc fără tensiuni într-un aranjament hexagonal.

Benzenul şi stabilitatea aromatică

Cel mai evident exemplu de delocalizare, conferind o stabilitate suplimentară îl oferă benzenul şi moleculele aromatice bazate pe structura sa. Benzenul este adesea redat printr-un amestec de termeni ai legăturilor de valenţă şi ai orbitalilor moleculari, cu limbajul tipic legăturilor de valenţă folosit pentru cadrul său σ şi limbajul orbitalilor moleculari folosit pentru a descrie electronii săi π.

Mai întâi, componenta legăturilor de valenţă. Cei şase atomi de carbon sunt consideraţi sp^2 - hibridizaţi, cu câte un singur orbital $2p$ perpendicular. Un atom de H este legat prin acoperire (Csp^2, H1*s*) de fiecare atom de C, iar hibrizii rămaşi se acoperă pentru a forma un hexagon regulat de atomi. (Fig. 14.41). Unghiul interior al unui hexagon regulat este 120° şi deci hibridizarea sp^2 se potriveşte perfect pentru formarea legăturilor σ. Forma hexagonală a benzenului permite astfel legarea prin legături σ, fără tensiuni.

Considerăm acum acea parte a descrierii benzenului care priveşte orbitalii moleculari. Cei şase orbitali C$2p$ se acoperă, pentru a da şase orbitali π răspândiţi în jurul inelului. În cadrul aproximaţiei Hückel, energiile lor se calculează prin rezolvarea determinantului secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

Prin dezvoltarea acestui determinant, ca şi în exemplele 14.10 şi 14.13, se găsesc rădăcinile simplu:

$$E = \alpha \pm 2\beta\,,\ \alpha \pm \beta\,,\ \alpha \pm \beta$$

după cum se arată în Fig. 14.42. Orbitalii au primit notaţii speciale, care vor fi explicate în capitolul 15. Se observă că orbitalul de energie minimă este liant între toţi atomii învecinaţi, orbitalul cu energia cea mai mare este antiliant între fiecare pereche de atomi adiacenţi, iar orbitalii intermediari sunt un amestec de lianţi, nelianţi şi antilianţi între perechi adiacente.

Să aplicăm acum principiul de construire la sistemul π. Trebuie completaţi 6 electroni (câte unul de la fiecare atom de C), deci cei trei orbitali de energie mai joasă (a_{2u} şi perechea dublu degenerată e_{1g}) sunt complet ocupaţi, conducând la configuraţia stării fundamentale $a_{2u}^2 e_{1g}^4$. Se constată că toţi orbitalii moleculari ocupaţi prezintă un caracter liant net.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

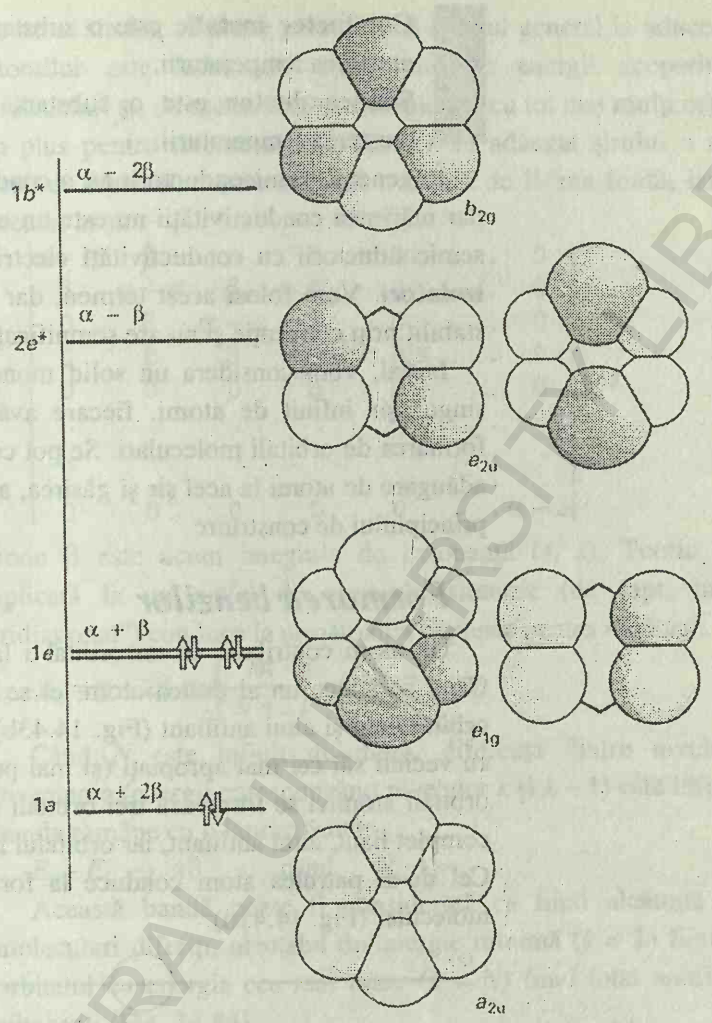


Fig. 14.42. Orbitalii π Hückel ai benzenului şi nivelele de energie corespunzătoare. Notaţiile sunt explicate în capitolul 15. Caracterul liant şi antiliant al orbitalilor delocalizaţi reflectă numărul de noduri dintre atomi. În starea fundamentală sunt ocupaţi numai orbitalii lianţi.

Energia electronilor π ai benzenului este:

$$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Dacă se neglijează delocalizarea şi se consideră molecula ca formată din trei legături π izolate, atunci ar trebui să i se atribuie o energie a electronilor π de numai $3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta$. Energia de delocalizare este deci $2\beta \approx -150$ kJ/mol, valoare cu mult mai mare decât pentru butadienă.

Această discuţie sugerează că stabilitatea sistemelor aromatice poate fi interpretată prin două contribuţii principale. Prima, că forma hexagonului este ideală pentru formarea legăturilor σ puternice: cadrul legăturilor σ este relaxat şi fără tensiuni. A doua, că orbitalii π sunt astfel încât pot acomoda toţi electronii în orbitali lianţi, iar energia de delocalizare este mare.

14.10. Teoria benzilor în solide

Cazul limită de delocalizare este realizat într-un solid, în care atomii sunt situaţi într-o aranjare ordonată tridimensională şi participă la legături care se extind pe întreaga probă. Vom distinge două tipuri de solide, în funcţie de variaţia conductivităţilor electrice cu temperatura.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Conductor metalic este o substanţă a cărei conductivitate scade cu creşterea temperaturii.

Semiconductor este o substanţă a cărei conductivitate creşte cu creşterea temperaturii.

În general, semiconductorii au o conductivitate mai mică decât metalele, dar mărimea conductivităţii nu este un criteriu de clasificare. Convenţional, semiconductorii cu conductivităţi electrice foarte scăzute se încadrează în **izolatori**. Vom folosi acest termen, dar trebuie să se ţină seama că el este stabilit prin convenţie şi nu are semnificaţie teoretică.

Iniţial, vom considera un solid monodimensional, care constă dintr-un singur şir infinit de atomi, fiecare având un orbital *s* disponibil pentru formarea de orbitali moleculari. Se pot construi OM-LCAO ai solidului prin adăugare de atomi la acel şir şi găsirea, apoi, a structurii electronice pe baza principiului de construire.

Formarea benzilor

Un atom contribuie cu un orbital *s* la o anumită energie (Fig. 14.43a). Când se aduce un al doilea atom, el se acoperă cu primul şi formează un orbital liant şi altul antiliant (Fig. 14.43b). Cel de-al treilea atom se acoperă cu vecinii săi cei mai apropiaţi (şi mai puţin cu următorii), şi din aceşti trei orbitali atomici se formează trei orbitali moleculari (Fig. 14.43c): unul este complet liant, altul antiliant, iar orbitalul intermediar este neliant între vecini. Cel de-al patrulea atom conduce la formarea celui de-al patrulea orbital molecular (Fig. 14.43d).

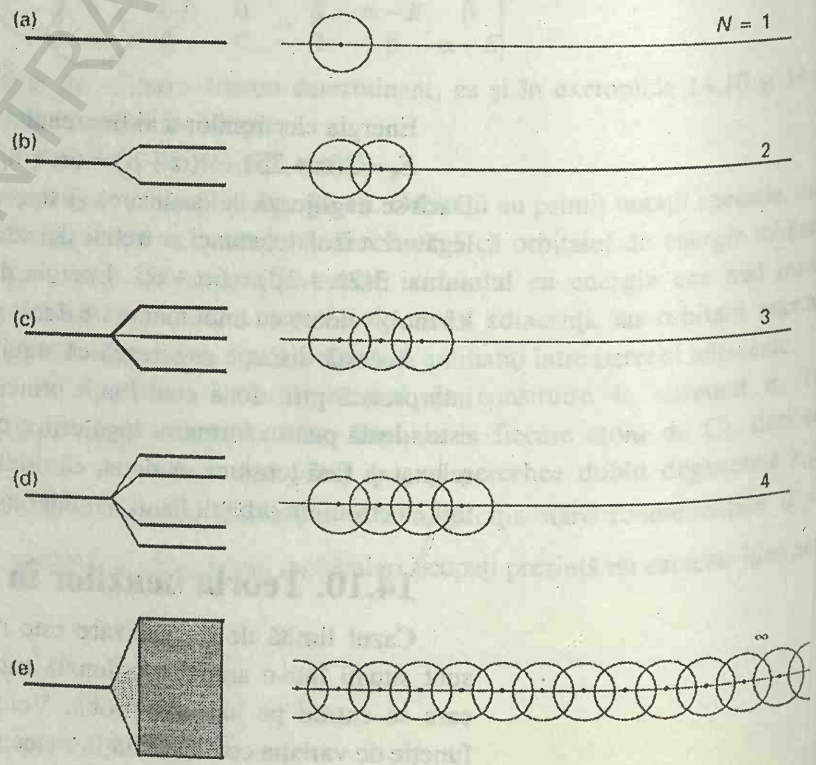


Fig. 14.43. Formarea unei benzi de *N* orbitali moleculari prin adăugarea succesivă a *N* atomi la un şir. Se constată că banda rămâne de lăţime finită şi, deşi pare continuă când *N* este foarte mare, ea constă din *n* orbitali diferiţi.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest stadiu, se poate prevedea că efectul general la aducerea succesivă a atomilor este întinderea domeniului de energii acoperite de orbitalii moleculari şi, de asemenea, de completare cu tot mai mulţi orbitali (câte unul în plus pentru fiecare atom). Când s-au adăugat şirului n atomi, există n orbitali moleculari care acoperă o bandă de lăţime finită, iar determinantul secular este:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \alpha-E & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \beta & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

unde β este acum integrala de rezonanţă (s, s). Teoria determinanţilor aplicată la un astfel de exemplu simetric (de fapt, un "determinant tridiagonal") conduce la următoarea expresie pentru rădăcini:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \qquad k = 1,2,\dots,N \tag{19}$$

Când N este infinit de mare, diferenţa dintre nivelele de energie învecinate (energii corespunzând nivelelor k şi $k+1$) este infinit de mică, dar banda rămâne cu o lăţime finită:

$E_N - E_1 \to 4\beta$ când $N \to \infty$

Această bandă poate fi considerată ca fiind alcătuită din N orbitali moleculari diferiţi, orbitalul de energie minimă ($k = 1$) fiind total liant, iar orbitalul cu energia cea mai mare ($k = N$) fiind total antiliant între atomii adiacenţi (Fig. 14.44).

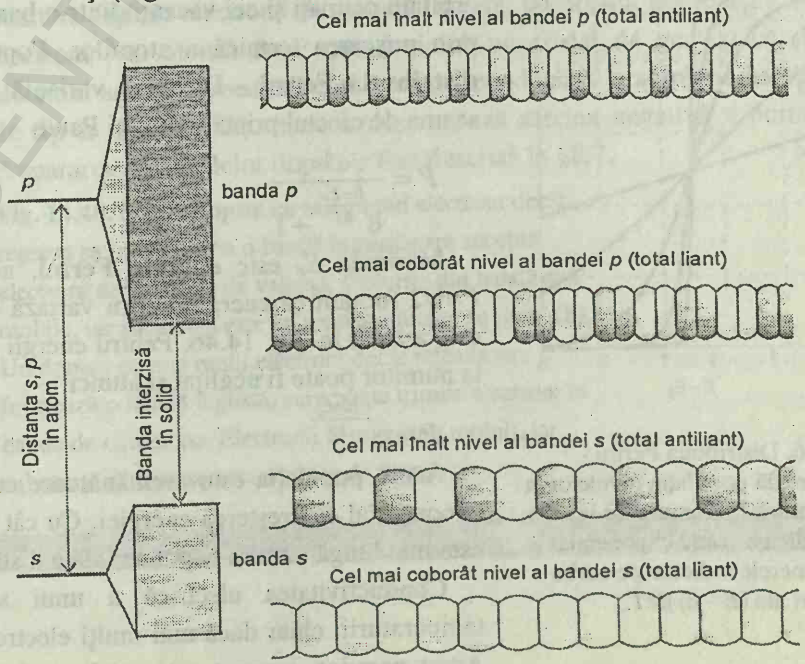


Fig. 14.44. Acoperirea orbitalior s conduce la o bandă s, iar acoperirea orbitalilor p conduce la o bandă p. În acest caz, orbitalii atomici s şi p sunt atât de îndepărtaţi, încât există o bandă interzisă (band gap). În multe cazuri distanţa este mai mică şi benzile se acoperă.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

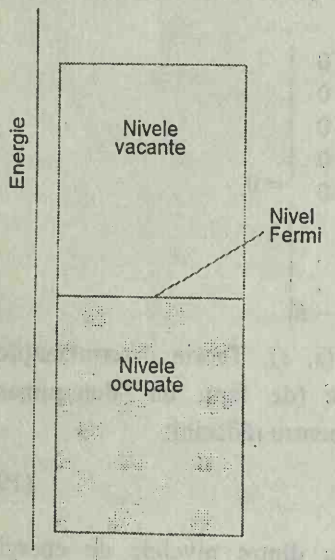


Fig. 14.45. Când N electroni ocupă o bandă formată doar din n orbitali, aceasta este umplută doar pe jumătate, iar electronii din apropierea nivelului Fermi (partea superioară a nivelelor ocupate) sunt mobili.

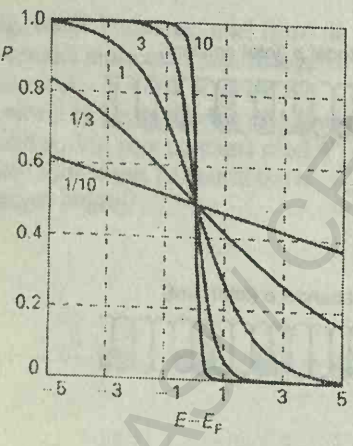


Fig. 14.46. Distribuţia Fermi - Dirac, care dă populaţia nivelelor la o temperatură T. Ramura de la energii ridicate scade exponenţial la zero. Numerele indicate pe curbe sunt valori ale $(E - E_F)/kT$.

Banda formată prin acoperirea orbitalilor s se numeşte **bandă** s. Dacă atomii au orbitali p disponibili, atunci acelaşi procedeu conduce la o bandă p (cum se arată în partea superioară a Fig. 14.44). Dacă orbitalii atomici p sunt situaţi la energie mai mare decât orbitalii s, atunci banda p se află deasupra benzii s şi poate exista o **bandă interzisă** (band gap), adică un domeniu de energii la care nu corespunde nici un orbital.

Ocuparea orbitalilor la T = 0

Considerăm acum structura electronică a unui solid format din atomi, fiecare contribuind cu câte un electron (de exemplu, metalele alcaline). Există N orbitali atomici şi, prin urmare, N orbitali moleculari îngrămădiţi într-o bandă aparent continuă. Există N electroni de distribuit. Întrucât orbitalii din benzi sunt atât de apropiaţi, electronii din partea superioară a orbitalilor ocupaţi pot fi excitaţi în afara acestora, prin mişcarea termică a atomilor. Aceasta este o complicaţie care poate fi evitată, considerând solidul la $T = 0$, când nu mai există o astfel de mişcare şi toţi electronii ocupă cei mai coborâţi orbitali disponibili.

La $T = 0$, sunt ocupaţi numai cei mai coborâţi $N/2$ orbitali moleculari (Fig. 14.45), iar HOMO se numeşte **nivel Fermi**. Cu toate acestea, spre deosebire de moleculele discrete considerate până acum, există orbitali vacanţi foarte aproape de nivelul de energie Fermi şi deci, practic, marea majoritate a electronilor nu necesită vreo energie de excitare. De aceea, unii electroni sunt foarte mobili şi determină conductivitatea electrică ridicată.

Ocuparea orbitalilor la T > 0

La temperaturi deasupra lui zero absolut, nu există o distincţie netă între orbitalii ocupaţi şi cei vacanţi dintr-o bandă, întrucât electronii pot fi excitaţi prin mişcarea termică a atomilor. Populaţia P a orbitalilor este dată de **distribuţia Fermi - Dirac**, o variantă a distribuţiei Boltzmann, care ţine seama de efectul principiului lui Pauli:

$$P = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \qquad (20)$$

Mărimea E_F este **energia Fermi**, adică energia nivelului pentru care P=1/2 (notăm că energia Fermi variază cu temperatura). Forma distribuţiei este arătată în Fig. 14.46. Pentru energii mult deasupra energiei Fermi, 1 de la numitor poate fi neglijat şi atunci:

$$P \approx e^{-\frac{E-E_F}{kT}} \qquad (21)$$

Acum populaţia este asemănătoare cu o distribuţie Boltzmann, scăzând exponenţial cu creşterea energiei. Cu cât temperatura este mai mare, cu atât este mai lungă ramura exponenţială a distribuţiei Fermi - Dirac.

Conductivitatea electrică a unui solid metalic scade la creşterea temperaturii, chiar dacă mai mulţi electroni sunt excitaţi pe orbitali vacanţi. Acest paradox aparent este explicat dacă se ţine seama că o creştere de

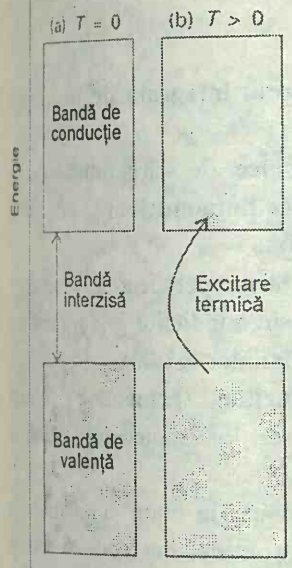
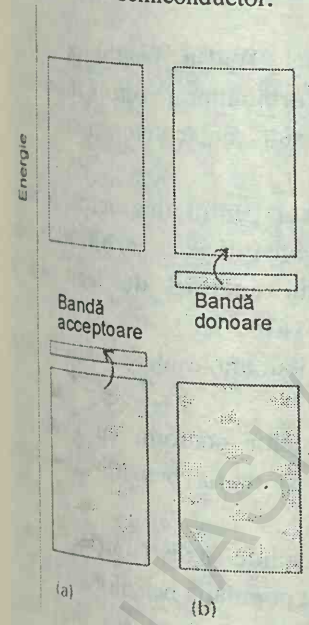


Fig. 14.47. (a) Când sunt prezenţi $2N$ electroni, banda este completă şi materialul este izolator la $T = 0$. (b) La temperaturi peste $T = 0$, electronii populează nivele din banda de "conducţie" superioară, pe seama benzii de "valenţă" ocupate, iar solidul este semiconductor.



temperatură produce o mişcare termică mai energică a atomilor şi deci ciocnirile dintre electronii în mişcare şi atomi sunt mai probabile. Adică, electronii sunt împrăştiaţi faţă de traseul lor prin solid şi sunt mai puţin eficienţi la transportul sarcinilor.

Izolatori şi semiconductori

Când fiecare atom furnizează câte doi electroni, cei $2N$ electroni ocupă cei N orbitali ai bandei (la $T = 0$) şi există o zonă interzisă înainte să înceapă banda următoare (Fig. 14.47a). La creşterea temperaturii, ramura distribuţiei Fermi - Dirac se extinde peste zona interzisă, iar electronii populează orbitalii vacanţi din banda superioară (14.47b). Ei sunt acum mobili, iar solidul este un conductor electric. De fapt, el este un semiconductor, întrucât conductivitatea electrică depinde de numărul de electroni promovaţi peste banda interzisă, iar acest număr creşte cu creşterea temperaturii. Dacă zona interzisă este mare, atunci foarte puţini electroni vor fi promovaţi la temperaturi obişnuite, iar conductivitatea va rămâne zero, dând un izolator. Astfel, distincţia convenţională dintre un izolator şi un semiconductor este legată de dimensiunea benzii interzise şi nu este absolută ca distincţia dintre un metal (benzi incomplete la $T = 0$) şi un semiconductor (benzi complete la $T = 0$).

O altă metodă pentru creşterea numărului de purtători de sarcină şi de intensificare a semiconductibilităţii unui solid este introducerea de atomi străini în reţeaua unui material pur. Dacă aceşti dopanţi pot trapa electroni, ei atrag electroni din banda ocupată, lăsând goluri care permit electronilor rămaşi să se deplaseze (Fig. 14.48a). Acest procedeu conduce la **semiconductibilitate de tip p**, p indicând faptul că golurile de electroni sunt pozitive faţă de electronii din bandă. Invers, un dopant poate avea exces de electroni (ex. atomii de P introduşi într-un cristal de germaniu) şi aceşti electroni adiţionali ocupă benzi vacante, conducând la **semiconductibilitate de tip n** (Fig. 14.48), unde n desemnează sarcina negativă a purtătorilor. Prepararea materialelor dopate a fost descrisă în §8.7.

Fig. 14.48. (a) Un dopant cu mai puţini electroni decât reţeaua sa poate forma o bandă îngustă care acceptă electroni de la banda de valenţă. Golurile din bandă sunt mobile, iar substanţa este un semiconductor de tip p. (b) Un dopant cu mai mulţi electroni decât reţeaua sa formează o bandă îngustă, care poate trimite electroni în banda de conducţie. Electronii trimişi sunt mobili, iar substanţa este un semiconductor de tip n.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. **Aproximaţia Born - Oppenheimer** pentru separarea mişcării electronilor de mişcarea nucleelor.
2. Descrierea legăturii chimice prin **teoria legăturilor de valenţă** (§14.1) şi formarea legăturilor σ şi π.
3. Explicarea prin legături de valenţă a rolului spinului electronic în formarea unei legături covalente (§14.1).
4. Semnificaţia **promovării** electronilor în formarea legăturilor şi, în particular, în creşterea numărului de legături pe care le poate forma carbonul (§14.3).
5. Formarea **orbitalilor hibrizi** şi folosirea lor în descrierea formei moleculelor (§14.3).
6. Descrierea **dublei legături carbon-carbon** (§14.3) şi **rigiditatea** sa **la torsiune**.
7. Definiţia şi semnificaţia **integralei de acoperire** a orbitalilor de pe acelaşi atom (ec. 3) şi semnificaţia **ortogonalităţii** (§14.3).
8. Aproximaţia orbitalilor moleculari prin **combinaţii liniare de orbitali atomici (LCAO)** (§14.1).
9. Formarea **orbitalilor lianţi** şi a **orbitalilor antilianţi** în molecula ion de hidrogen (ec. 7 şi 9) şi descrierea distribuţiilor electronice corespunzătoare.
10. Rolul **interferenţei constructive** şi a **interferenţei distructive** dintre orbitalii atomici la formarea legăturii (§14.4).
11. Folosirea unei **diagrame a nivelelor de energie a orbitalilor moleculari** pentru a deduce configuraţiile electronice ale moleculelor (§14.5).
12. Definirea **ordinului de legătură** (ec.11) şi o descriere a modului în care se corelează cu lungimea şi tăria legăturilor.
13. Formarea **orbitalilor σ** şi a **orbitalilor π** în molecule diatomice homonucleare (§14.5) şi atribuirea acoperirii prin **integrala de acoperire** (ec. 12).
14. Configuraţiile electronice ale stării fundamentale **în molecule diatomice homonucleare** şi ordinele lor de legătură (§14.5).
15. **Notaţia** folosită pentru specificarea orbitalilor atomici, inclusiv folosirea indicilor g şi u pentru a desemna paritatea orbitalilor (§14.6).
16. Construirea **simbolurilor termenilor** folosiţi pentru clasificarea stărilor moleculare globale (§14.6).
17. Configuraţiile electronice în stare fundamentală ale **moleculelor diatomice heteronucleare** şi **polaritatea** legăturilor covalente (§14.7).
18. **Principiul variaţional** pentru calcularea energiilor şi orbitalilor optimi (§14.7), precum şi forma şi soluţia **ecuaţiilor seculare** (ec. 14), folosind un **determinant secular** (ec.15).
19. Folosirea energiilor de ionizare pentru analiza compoziţiei şi energiilor orbitalilor moleculari (exemplul 14.11).
20. Folosirea **diagramei Walsh** pentru a indica dependenţa energiei orbitalilor de forma moleculei şi examinarea formelor moleculelor poliatomice (§14.8).
21. **Aproximaţia Hückel** pentru descrierea legăturilor delocalizate, identificarea **orbitalilor de frontieră** şi calculul **energiei de legătură a electronilor lianţi π** (§14.9).
22. Descrierea prin orbitali moleculari a **stabilităţii aromatice** (§14.9).
23. Clasificarea substanţelor conform cu conductivitatea lor electrică şi teoria **benzilor în solide** (§14.10).
24. **Banda interzisă** în solide şi **distribuţia Fermi - Dirac** (ec. 20) pentru populaţia benzilor.
25. **Semiconductori de tip p şi de tip n** şi rolul **dopanţilor** (§14.10).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

15 SIMETRIA MOLECULARĂ

Elementele de simetrie ale obiectelor
15.1. Operaţii şi elemente
15.2. Clasificarea simetriei moleculelor
15.3. Unele consecinţe imediate ale simetriei

Tabele de caractere
15.4. Tabele de caractere şi simboluri de simetrie
15.5. Anularea integralelor şi acoperirea orbitalilor
15.6. Anularea integralelor şi reguli de selecţie

Verificarea cunoştinţelor

În acest capitol, se va reda conceptul de "formă" printr-o definire precisă a "simetriei" şi o analiză sistematică a acesteia. Se va arăta modul de clasificare a moleculor după simetria lor şi se va folosi această clasificare pentru tratarea proprietăţior moleculare, fără să mai fie necesare calcule detaliate. Se va arăta cum se poate stabili din tipul de simetrie dacă o moleculă este polară sau chirală.

După prezentarea proprietăţilor de simetrie, se vor considera efectele transformărilor de simetrie asupra orbitalilor asociaţi cu atomii dintr-o moleculă şi se va arăta că proprietăţile transformărilor lor pot fi folosite pentru elaborarea unei scheme de caractere. Aceste operaţii de simetrie sunt deosebit de utile, întrucât pot fi folosite pentru identificarea integralelor care se anulează în mod necesar. Cunoscând orbitalii atomici care au acoperire nenulă, se poate preciza care dintre ei pot contribui la formarea orbitalilor moleculari şi cum se pot selecta combinaţiile liniare de orbitali atomici care corespund simetriei scheletului nuclear. După cum s-a remarcat în capitolul 14, această grupare de orbitali reprezintă una dintre caracteristicile esenţiale ale teoriei orbitalilor moleculari. În final, din considerente de proprietăţi de simetrie ale integralelor, se va arăta că se pot deduce regulile de selecţie care guvernează prezenţa sau absenţa tranziţiilor spectrale.

Tratarea sistematică a simetriei face obiectul **teoriei grupurilor**. Teoria grupurilor este, în cea mai mare parte, o sinteză asupra simetriei obiectelor. Cu toate acestea, întrucât teoria grupurilor are un caracter sistematic, regulile sale vor fi aplicate mecanic, direct, iar în unele cazuri, poate conduce la rezultate neaşteptate.

În majoritatea cazurilor, teoria dă o metodă simplă, directă de a ajunge la concluzii utile cu minim de calcul şi acest aspect este accentuat aici.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

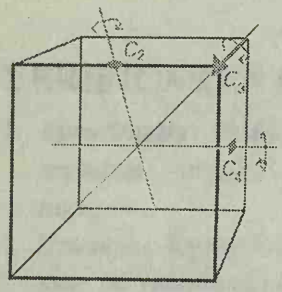


Fig. 15.1. Câteva din elementele de simetrie ale unui cub. Axele de ordinul doi şi patru sunt notate cu simbolurile convenţionale.

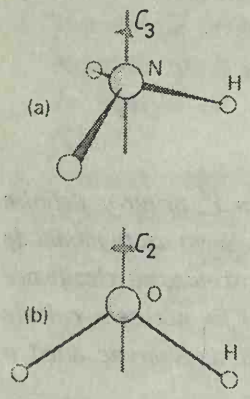
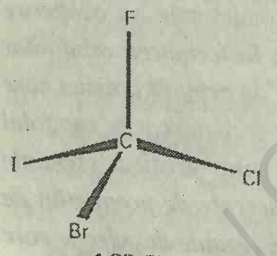


Fig. 15.2. (a) Molecula de NH_3 are o axă de simetrie de ordinul trei (C_3) iar (b) molecula de H_2O are o axă de simetrie de ordinul 2. Amândouă mai au şi alte elemente de simetrie.



1 CBrClFI

ELEMENTE DE SIMETRIE ALE OBIECTELOR

Unele obiecte sunt "mai simetrice" decât altele. O sferă este mai simetrică decât un cub, pentru că apare la fel în urma rotirii cu orice unghi în jurul unui diametru. Un cub arată la fel dacă se roteşte cu 90°, 180° sau 270° în jurul unei axe care trece prin centrele a oricărei perechi de feţe opuse (Fig. 15.1.) sau cu 120° ori 240° în jurul unei axe care trece prin oricare din colţurile sale opuse. În mod asemănător, molecula de NH_3 este "mai simetrică" decât molecula de apă, întrucât NH_3 este la fel după rotaţii de 120° sau 240° în jurul axei indicate în Fig. 15.2, în timp ce molecula de H_2O este la fel numai după o rotaţie de 180°.

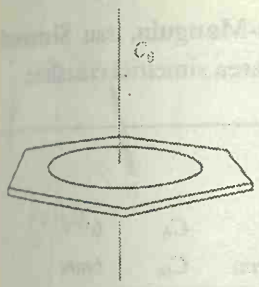
O acţiune care face ca obiectul să arate la fel înainte şi după ce a avut loc se numeşte **operaţie de simetrie**. Operaţiile de simetrie cuprind rotaţii, reflexii şi inversiuni. Există un **element de simetrie** corespunzător fiecărei operaţii de simetrie; acestea sunt: punctul, linia sau planul în raport cu care are loc operaţia de simetrie. De exemplu, o rotaţie (o operaţie de simetrie) se realizează în jurul unei axe (elementul de simetrie corespunzător). Moleculele pot fi clasificate prin identificarea elementelor lor de simetrie şi grupând moleculele care posedă acelaşi set de elemente de simetrie. Acest procedeu încadrează speciile piramidal trigonale NH_3 şi SO_3^- într-o grupă, iar speciile unghiulare H_2O şi SO_2 în altă grupă.

15.1. Operaţii şi elemente

Există cinci tipuri de operaţii de simetrie (şi cinci feluri de elemente de simetrie) care lasă cel puţin un punct neschimbat. Clasificarea obiectelor conform operaţiilor de simetrie care lasă un singur punct comun neschimbat conduce la **grupuri punctuale**. În capitolul 21, se vor studia cristalele, iar simetriile pe care le vom întâlni acolo provin din translaţia în spaţiu. Aceste grupe mai extinse se numesc **grupuri spaţiale**.

Identitatea *E* este operaţia prin care nu se face nimic; elementul de simetrie corespunzător este întregul obiect. Întrucât orice moleculă nu se poate deosebi de ea însăşi dacă nu i se face nimic, orice obiect posedă cel puţin elementul de identitate. Motivul pentru includerea sa este că unele molecule (de exemplu, CBrClFI, **1**) au numai acest element de simetrie; un alt motiv este de natură tehnică şi este legat de completitudinea logică a teoriei grupurilor (vezi *Anexa* 13).

Operaţia de **rotaţie de ordinul *n*** în jurul unei **axe de simetrie de ordinul *n*** C_n (elementul corespunzător) este o rotaţie cu 360°/*n*. Operaţia C_1 este o rotaţie cu 360° şi este echivalentă cu operaţia de identitate *E*. Molecula de apă are o axă de ordinul doi, C_2. Molecula de NH_3 are o axă de ordinul trei, C_3, cu care sunt asociate două operaţii de simetrie, una fiind rotaţia cu 120° în sensul orar şi cealaltă rotaţia cu 120° în sens antiorar. (Există o singură rotaţie de ordinul doi asociată cu o axă C_2, întrucât rotaţiile cu 180° în sens orar şi antiorar sunt identice.) Un pentagon are o axă C_5, cu rotaţii



2 Benzen

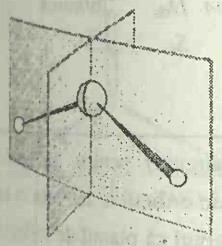


Fig. 15.3. Molecula de H_2O are două plane de oglindire. Ambele sunt verticale (deci, conţin axa principală) şi se notează σ_v şi σ_v'.

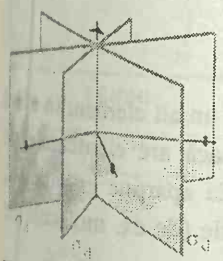


Fig. 15.4. Planurile diedre de oglindire (σ_d) bisectează axele C_2, perpendiculare pe axa principală.

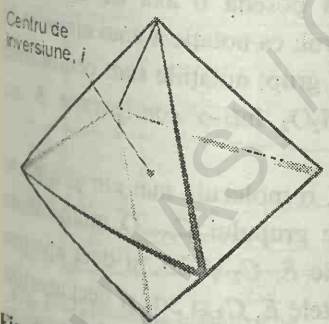


Fig. 15.5. Un octaedru regulat are un centru de inversiune, *i*.

(orar şi antiorar) de 72° asociate cu aceasta. Se mai asociază şi operaţiile C_5^2, corespunzătoare la două rotaţii C_5 succesive; există două astfel de rotaţii, una cu 144° în sens orar şi cealaltă cu 144° în sens antiorar. Un cub are trei axe C_4, patru axe C_3 şi şase axe C_2. Cu toate acestea, chiar şi această simetrie înaltă este depăşită de sferă, care prezintă un număr infinit de axe de simetrie (în lungul oricărui diametru) la toate valorile întregi posibile ale lui n. Dacă o moleculă posedă mai multe axe de simetrie, atunci aceea (sau acelea) cu valoarea cea mai mare a lui n se numeşte **axă principală**. Axa principală a unei molecule de benzen este o axă de ordinul şase, perpendiculară pe inelul hexagonal (2).

Operaţia de **reflexie** într-un **plan de simetrie** sau un **plan de oglindire** σ (elementul corespunzător) poate fi paralelă sau perpendiculară pe axa principală a unei molecule. Dacă planul este paralel cu axa principală se numeşte **vertical** şi se notează σ_v. O moleculă de H_2O are două plane verticale de simetrie (Fig. 15.3), iar o moleculă de NH_3 are trei plane σ_v. Un plan de oglindire vertical care bisectează unghiul dintre două axe C_2 (Fig. 15.4) se numeşte plan driedru şi se notează σ_d. Când planul de simetrie este perpendicular pe axa principală, se numeşte plan **orizontal** şi se notează σ_h. O moleculă de C_6H_6 are o axă principală C_6 şi un plan orizontal de oglindire (precum şi alte elemente de simetrie).

Operaţia de **inversiune** printr-un centru de inversiune i (elementul corespunzător) poate fi imaginată luînd un punct din moleculă, mergînd spre centrul său şi apoi de cealaltă parte la aceeaşi distanţă; adică punctul (x, y, z) este adus în punctul $(-x, -y, -z)$. Moleculele de H_2O şi de NH_3 nu au centru de inversiune, dar sfera şi cubul au. Molecula de benzen, precum şi un octaedru regulat au centru de inversiune (Fig. 15.5), dar un tetraedru regulat şi molecula de CH_4 nu au.

Operaţia de **rotaţie improprie** sau **reflexia-rotaţia de ordinul n** în jurul unei **axe improprii de rotaţie de ordinul n** sau **axe de reflexie-rotaţie de ordinul n**, S_n (elementul de simetrie) se compune din două transformări succesive. Prima componentă este o rotaţie cu $360°/n$, iar a doua este o reflexie într-un plan perpendicular pe acea axă de rotaţie. Nici una din cele două componente, luată separat, nu este o operaţie de simetrie, ci numai rezultatul compunerii celor două operaţii. O moleculă de CH_4 (Fig. 15.6a) are trei axe S_4.

15.2. Clasificarea simetriei moleculelor

Pentru clasificarea moleculelor după simetrie, trebuie determinat şirul elementelor de simetrie şi grupate acele molecule care au aceeaşi listă de elemente. Acest procedeu situează CH_4 şi CCl_4, care au aceleaşi elemente de simetrie ale unui tetraedru regulat, în acelaşi grup, iar H_2O în alt grup.

Numele grupului la care aparţine o moleculă este determinat de elementele de simetrie pe care le posedă. Există două sisteme de notaţii (Tabelul 15.1). **Sistemul Schoenflies** este folosit mai mult în tratarea

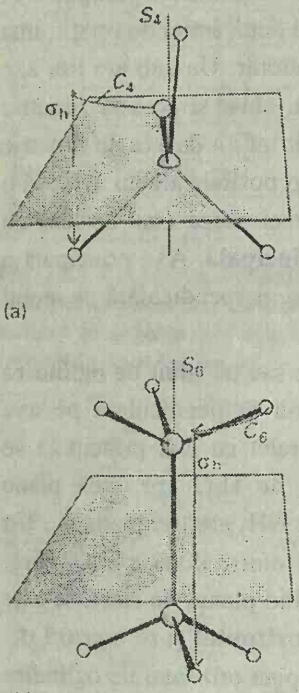


Fig. 15.6. (a) Molecula de CH_4 are o axă improprie de rotaţie de ordinul patru, S_4: molecula este similară după o rotaţie cu 90°, urmată de o reflexie în planul orizontal, dar fiecare operaţie în parte nu este o operaţie de simetrie. (b) Forma rotită a etanului are o axă S_6 compusă dintr-o rotaţie de 60°, urmată de o reflexie.

moleculelor individuale, iar **sistemul Hermann-Mauguin**, sau Sistemul **Internaţional**, este folosit aproape exclusiv în tratarea simetriei cristaline.

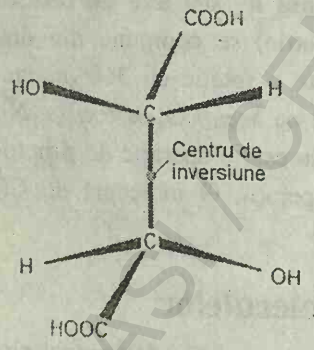
Tabelul 15.1. Notaţii pentru grupurile punctuale*

C_i	$\bar{1}$								
C_s	m								
C_1	1	C_2	2	C_3	3	C_4	4	C_6	6
		C_{2v}	$2mm$	C_{3v}	$3m$	C_{4v}	$4mm$	C_{6v}	$6mm$
		C_{2h}	$2/m$	C_{3h}	$\bar{6}$	C_{4h}	$4/m$	C_{6h}	$6/m$
		D_2	222	D_3	32	D_4	422	D_6	622
		D_{2h}	mmm	D_{3h}	$\bar{6}2m$	D_{4h}	$4/mmm$	D_{6h}	$6/mmm$
		D_{2d}	$\bar{4}2m$	D_{3d}	$\bar{3}m$	S_4	$\bar{4}$	S_6	$\bar{3}$
T	23	T_d	$\bar{4}3m$	T_h	$m3$				
O	432	O_h	$m3m$						

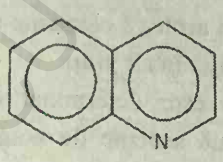
* În Sistemul Internaţional, (sau sistemul Hermann-Mauguin) pentru grupurile punctuale, prin numărul n se notează prezenţa unei axe de ordinul n, iar prin m se notează un plan de reflexie. O linie diagonală / indică faptul că planul de reflexie este perpendicular pe axa de simetrie. Este important să se distingă elementele de simetrie de acelaşi tip, dar din clase diferite, ca în $4/mmm$, în care există trei tipuri de plane de reflexie (σ_v, σ_h şi σ_d). O bară deasupra arată că elementul se combină cu o inversiune. Singurele grupuri trecute în acest tabel sunt aşa-numitele grupuri punctuale cristalografice (§21.1).

Grupurile C_1, C_i, C_s

O moleculă aparţine grupului C_1 dacă nu are nici un alt element în afară de identitate (ex. CBrClFI, **1**). Ea aparţine la C_i, dacă are elementele de identitate şi inversiune (ex. acidul *mezo*-tartric, **3**). Ea aparţine grupului C_s dacă, pe lângă identitate, mai are şi un plan de reflexie (de ex. molecula de chinolină, **4**).



3 Acid mezo-tartric

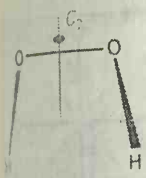


4 Chinolină

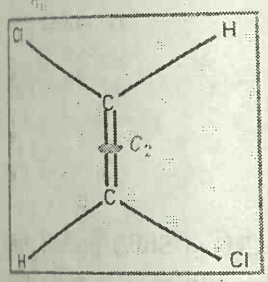
Grupurile C_n, C_{nv} şi C_{nh}

O moleculă aparţine grupului C_n dacă posedă o axă de ordinul n. (Notăm acum că simbolul C_n joacă un triplu rol: ca notaţie a unui element de simetrie, a unei operaţii de simetrie şi a unui grup; notaţiile sunt centralizate la sfârşitul capitolului). O moleculă de H_2O_2 într-o configuraţie **5** are elementele E şi C_2.

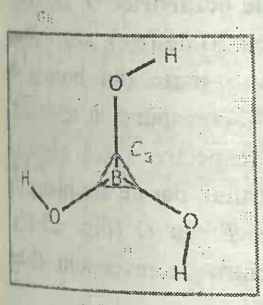
Dacă, în afară de identitate şi o axă C_n, o moleculă mai are şi n plane verticale de oglindire σ_v, atunci ea aparţine grupului C_{nv}. O moleculă de H_2O, de exemplu, are elementele de simetrie E, C_2 şi $2\sigma_v$ şi deci aparţine grupului C_{2v}. O moleculă de NH_3 are elementele E, C_3 şi $3\sigma_v$ şi deci aparţine grupului C_{3v}. O moleculă diatomică heteronucleară ca HCl aparţine grupului $C_{\infty v}$, întrucât toate rotaţiile în jurul axei şi reflexiile prin ea sunt operaţii de simetrie. Alte exemple din grupul $C_{\infty v}$ cuprind molecula liniară OCS şi ion con.



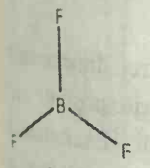
5 H_2O_2



6 *trans*-CHCl=CHCl



7 $B(OH)_3$



8 BF_3

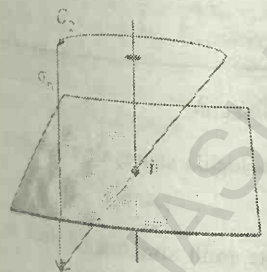


Fig. 15.7. Prezenţa unei axe de ordinul doi, împreună cu un plan orizontal de oglindire, implică prezenţa unui centru de inversiune în moleculă.

Obiectele care, în afară de identitate şi o axă principală de ordinul n, mai prezintă şi un plan orizontal de oglindire σ_h aparţin grupurilor C_{nh}. De exemplu, *trans*-CHCl=CHCl (**6**), care are elementele E, C_2 şi σ_h şi aparţine grupului C_{2h}; molecula $B(OH)_3$ din conformaţia indicată în (**7**) aparţine grupului C_{3h}. Prezenţa unor anumite elemente de simetrie poate fi determinată de prezenţa altora; astfel, în grupul C_{2h}, operaţiile C_2 şi σ_h împreună implică prezenţa unui centru de inversiune (Fig. 15.7).

Grupurile D_n, D_{nh} şi D_{nd}

O moleculă care are o axă principală de ordinul n şi n axe de ordinul doi perpendiculare pe C_n (Fig. 15.8) aparţine grupului D_n. O moleculă aparţine grupului D_{nh}, dacă prezintă şi un plan de oglindire orizontal (Fig. 15. 9). Molecula BF_3 plan-trigonală (**8**) are elementele E, C_3, $3C_2$ şi σ_h (cu o axă C_2 în lungul fiecărei legături B-F) şi aparţine grupului D_{3h}. Molecula C_6H_6 are elementele E, C_6, $3C_2$, $3C'_2$ şi σ_h, împreună cu celelalte elemente pe care le implică şi aparţine grupului D_{6h}. Toate moleculele diatomice homonucleare, ca N_2, aparţin grupului $D_{\infty h}$, întrucât toate rotaţiile în jurul axei şi reflexiile prin ea sunt operaţii de simetrie; $D_{\infty h}$ este şi grupul moleculelor liniare OCO şi HCCH, precum şi al unui cilindru. Alte exemple de molecule D_{nh} sunt C_2H_4 (D_{2h}, **9**), PCl_5 (D_{3h}, **10**) şi $[AuCl_4]^-$ (D_{4h}, **11**).

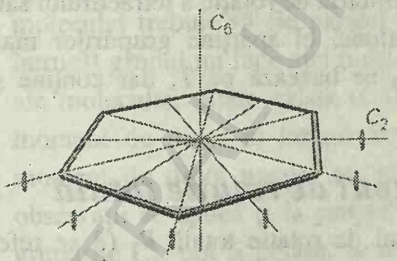


Fig. 15.8. O moleculă cu n axe de rotaţie de ordinul doi perpendiculare pe o axă de rotaţie de ordinul n aparţine grupului D_n.

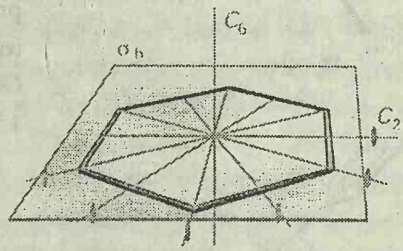
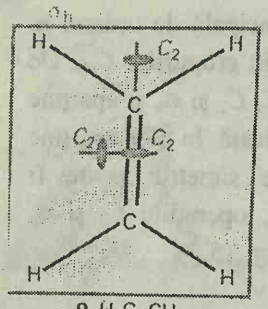


Fig. 15.9. O moleculă cu un plan de oglindire perpendicular pe o axă C_n şi cu n axe de ordinul doi în plan aparţine grupului D_{nh}.

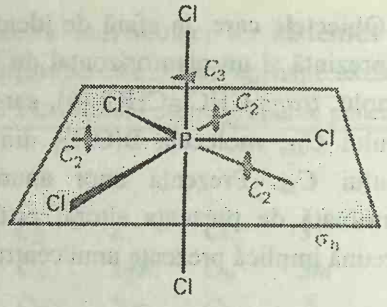
O moleculă aparţine grupului D_{nd} dacă, pe lângă elementele din D_n, mai prezintă şi n plane diedre de oglindire σ_d. Alena răsucită la 90° (**12**) aparţine grupului D_{2d}, iar conformaţia rotită a etanului (**13**) aparţine la D_{3d}.

Grupuri S_n

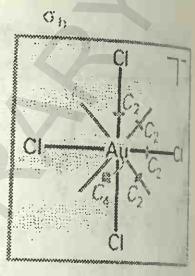
Moleculele care n-au fost încadrate într-unul din grupurile menţionate până acum, dar posedă o axă S_n, aparţin grupului S_n, de exemplu, tertafenilmetanul (**14**). Moleculele aparţinând la S_n cu $n > 4$ sunt rare. Notăm că grupul S_2 este identic cu C_i şi deci acest tip de molecule au fost deja incluse în grupul C_i.



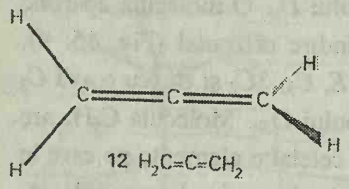
9 $H_2C{=}CH_2$



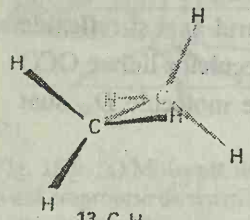
10 PCl_5



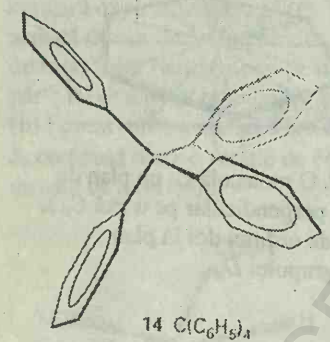
11 $[AuCl_4]^-$

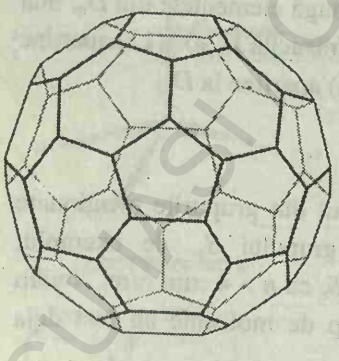


12 $H_2C{=}C{=}CH_2$



13 C_2H_6


14 $C(C_6H_5)_4$


15 Buckminsterfullerena, C_{60}

Grupuri cubice

O serie de molecule foarte importante (ex. CH_4 şi SbF_6) posedă mai mult de o axă principală. Acestea aparţin **grupurilor cubice** şi, în particular, la **grupurile tetraedrice** *T*, T_d şi T_h sau la **grupurile octaedrice** *O*, O_h (Fig. 15.10). Se cunosc şi câteva molecule icosaedrice (cu 20 de feţe), aparţinând **grupului icosaedric** *I* (Fig. 15.11): ele includ o parte din borani şi *buckminster fullerena*, C_{60} (**15**). Grupurile T_d şi O_h corespund la tetraedru regulat (ex. CH_4) şi octaedru regulat (ex. SF_6), respectiv. Dacă obiectul prezintă simetria de rotaţie a tetraedrului sau octaedrului, dar nu are plane de reflexie, atunci el aparţine grupurilor mai simple *T* sau *O* (Fig. 15.12). Grupul T_h se bazează pe *T*, dar conţine şi un centru de inversiune (Fig. 15.13).

Grupul de rotaţie totală

Grupul de rotaţie totală R_3 (3 se referă la rotaţia în trei dimensiuni) constă dintr-un număr infinit de axe de rotaţie, cu toate valorile posibile ale lui *n*. O sferă şi un atom aparţin la R_3, dar nu moleculele. Examinarea consecinţelor grupului R_3 este un mod foarte important de aplicare a considerentelor de simetrie la atomi şi este o abordare alternativă la teoria momentului unghiular orbital.

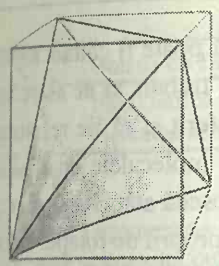
Exemplul 15.1. *Identificarea grupului punctual al unei molecule*

Să se identifice grupul punctual la care aparţine molecula sanviş de rutenocen (două inele de ciclopentadienil eclipsate, **16**).

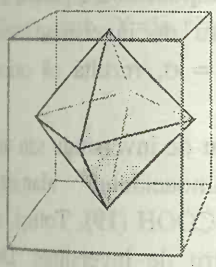
Metoda. Identificarea unui grup punctual molecular este mult simplificată dacă se foloseşte diagrama din Fig. 15.14, precum şi formele indicate în Fig. 15.15.

Rezolvare. Drumul ce trebuie urmat pe organigrama din Fig. 15.14 este indicat prin linia punctată; el se termină la D_{nh}. Întrucât molecula are o axă de ordinul cinci, aparţine grupului D_{5h}.

BCU "ST. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



(a)



(b)

Fig. 15.10. (a) Moleculele tetraedrice şi (b) octaedrice sunt astfel prezentate pentru a arăta legătura lor cu un cub: ele aparţin grupurilor T_d şi, respectiv, O_h.

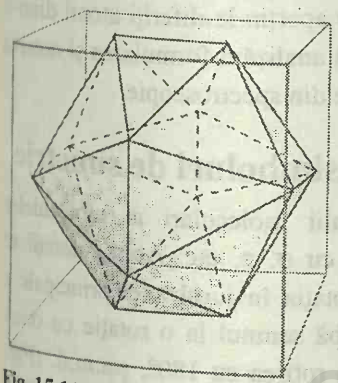


Fig. 15.11. Relaţia unui icosaedru cu un cub. Molecula de fulerenă (15) se obţine din acest obiect prin secţionarea fiecărui vârf în forma unui pentagon regulat.

16 Rutenocen, $Ru(C_5H_5)_2$

Comentariu. Dacă inelele ar fi fost înclinate, ca în starea excitată a ferocenului, situată cu 4 kJ/mol deasupra stării fundamentale (17), atunci planul orizontal de reflexie ar fi absent, dar planele diedre se menţin.

Exerciţiul E15.1. Să se identifice grupul punctual pentru starea excitată, pentagonal antiprismatică a ferocenului. [D_{5d}]

15.3. Unele consecinţe imediate ale simetriei

Odată identificat grupul de simetrie al unei molecule, se pot face unele precizări asupra proprietăţilor sale.

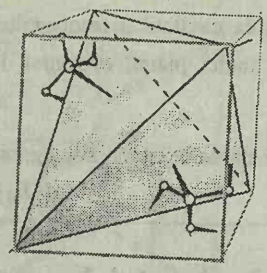
Polaritatea

O **moleculă polară** prezintă un moment electric de dipol permanent (exemple: HCl, O_3 şi NH_3). Dacă molecula aparţine grupului C_n, cu $n > 1$, atunci ea nu poate avea o distribuţie de sarcină cu un moment de dipol perpendicular pe axa de simetrie (Fig. 15.16a), întrucât simetria moleculei implică faptul că orice dipol care există într-o direcţie perpendiculară pe axă este compensat de un dipol opus. De exemplu, componenta perpendiculară a dipolului asociat cu o legătură OH din H_2O este anihilată de o componentă egală, dar opusă a dipolului celei de-a doua legături OH şi deci dipolul moleculei trebuie să fie paralel cu axa de simetrie de ordinul doi. Totuşi, întrucât grupul nu face nici o referire la operaţiile legate de cele două capete ale moleculei, poate exista o distribuţie de sarcină care să conducă la un moment de dipol în lungul axei (Fig. 15.16b); într-adevăr, H_2O are un moment de dipol paralel cu axa sa de simetrie de ordinul doi. Aceleaşi observaţii se aplică şi la grupul C_{nv}, deci moleculele ce aparţin la unul din grupurile C_{nv} pot fi polare. În toate celelalte grupuri, ca C_{3h}, D, etc., există operaţii de simetrie care aduc un capăt al moleculei la celălalt. Prin urmare, neavând nici un dipol perpendicular pe axă, astfel de molecule pot să nu aibă dipol nici în lungul axei, în caz contrar, aceste operaţii suplimantare nu ar fi operaţii de simetrie.

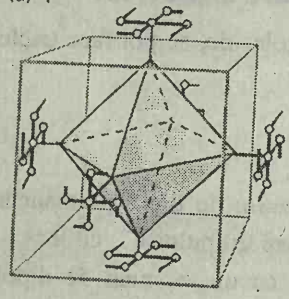
Se poate conchide că numai moleculele aparţinând grupurilor C_n, C_{nv} şi C_s pot avea un moment de dipol electric permanent, iar în cazul grupurilor C_n şi C_{nv}, că momentul de dipol trebuie să fie situat în lungul axei de rotaţie. Astfel, ozonul O_3, care este unghiular şi aparţine grupului C_{2v}, poate fi polar, dar dioxidul de carbon CO_2, care este liniar şi aparţine grupului $D_{\infty h}$, nu este.

Chiralitatea

O **moleculă chirală** (de la cuvântul grecesc pentru "mână") este o moleculă care nu poate fi suprapusă peste imaginea sa în oglindă. Moleculele chirale se spune că sunt **optic active**, întrucât ele rotesc planul luminii polarizate (o proprietate care va fi discutată mai în detaliu în secţiunea 22.2). O moleculă chirală şi partenerul său, imaginea în oglindă, constituie o **pereche enantiomeră**.



(a) T



(b) O

Fig. 15.12. Formele corespunzătoare grupurilor punctuale (a) T şi (b) O. Prezenţa structurilor în formă de moară de vânt reduce simetria obiectului de la T_d şi O_h.

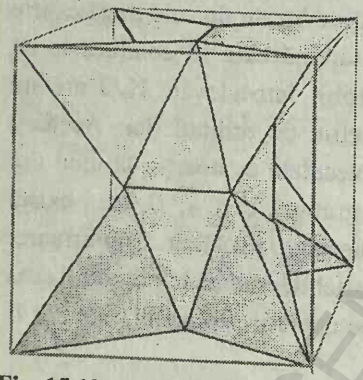


Fig. 15.13. Forma unui obiect aparţinând grupului T_h.

Din teoria activităţii optice rezultă că o moleculă poate fi chirală numai dacă nu posedă o axă improprie de rotaţie S_n. Totuşi, trebuie să ne asigurăm că o astfel de axă poate fi prezentă sub un nume diferit şi să fie rezultatul prezenţei altor elemente de simetrie. De exemplu, moleculele aparţinând grupurilor C_{nh} posedă implicit o axă S_n, întrucât ele posedă atât elementul C_n, cât şi σ_h, adică cele două componente ale unei axe improprii de rotaţie. Orice moleculă care conţine un centru de inversie i posedă şi o axă S_2, întrucât i este echivalent cu C_2 corelat cu σ_h, combinaţie corespunzătoare pentru S_2 (Fig. 15.17). Rezultă că toate moleculele cu centru de inversiune sunt achirale şi deci optic inactive. Similar, întrucât $S_1 = \sigma$, rezultă că orice moleculă cu un plan de reflexie este achirală.

O moleculă poate fi chirală dacă nu are un centru de inversiune sau un plan de oglindire, cum este cazul aminoacidului alanina: $NH_2CH(CH_3)COOH$ (**18**), dar nu al glicinei NH_2CH_2COOH (**19**). Totuşi, o moleculă poate fi achirală, chiar dacă nu are centru de inversiune. De exemplu, specia S_4 (**20**) este achirală şi optic inactivă, deşi îi lipseşte i, dar are o axă S_4.

TABELE DE CARACTERE

De la simetria moleculelor ne vom îndrepta acum atenţia asupra caracteristicilor de simetrie ale orbitalilor ce aparţin la diferiţi atomi dintr-o moleculă. Această abordare ne va permite să analizăm formularea şi notarea orbitalilor moleculari şi a regulilor de selecţie din spectroscopie.

15.4. Tabele de caractere şi simboluri de simetrie

În capitolul 14, s-a arătat că orbitalii moleculari ai moleculelor diatomice şi poliatomice liniare se notează cu σ, π, etc. Aceste notaţii se referă la simetria orbitalilor în raport cu rotaţia în jurul axei principale a moleculei. Astfel, un orbital σ nu-şi schimbă semnul la o rotaţie cu orice unghi, dar orbitalul π îşi schimbă semnul la rotirea cu 180°, ş.a.m.d. (Fig. 15.18). Clasificarea simetriei orbitalilor σ şi π poate fi atribuită şi orbitalilor *atomici* individuali dintr-o moleculă liniară. De exemplu, se poate vorbi de un orbital individual p_z ca având simetrie σ, dacă axa z este situată în lungul legăturii, pentru că p_z are simetrie cilindrică în jurul legăturii. Această notaţie a orbitalilor conform comportării lor la o rotaţie poate fi generalizată şi extinsă şi la moleculele poliatomice neliniare, unde, pe lângă rotaţii, mai pot exista reflexii şi inversiuni de luat în considerare.

Notaţii similare cu σ şi π mai pot fi folosite şi pentru a desemna simetriile orbitalilor din molecule poliatomice. Aceste notaţii sunt de forma: a, a_1, e, e_g şi au mai fost întâlnite în §14.8 în legătură cu molecula de H_2O şi în Fig. 14.42, referitor la orbitalii moleculari ai benzenului. După cum se va vedea, aceste notaţii desemnează comportarea orbitalilor în timpul operaţiilor de simetrie ale grupului relevant de molecule.

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ

	C_2
σ	+ (nu schimbă semnul)
π	− (schimbă semnul)

Structura tabelelor de caractere

Unui orbital i se atribuie un simbol, prin referire la un **tabel de caractere** al grupului, care este un tabel ce caracterizează diferitele tipuri posibile de simetrie dintr-un grup punctual. Astfel, pentru a atribui notaţiile σ şi π, se foloseşte tabelul indicat pe margine. Acest tabel este un fragment dintr-un tabel complet de caractere pentru o moleculă liniară. Semnul + arată că orbitalul rămâne acelaşi, iar semnul − arată că orbitalul îşi schimbă semnul la operaţia C_2, trecută în capul coloanei (cum se ilustrează în Fig. 15.18). Astfel, pentru a atribui simbolul σ sau π unui anumit orbital, trebuie

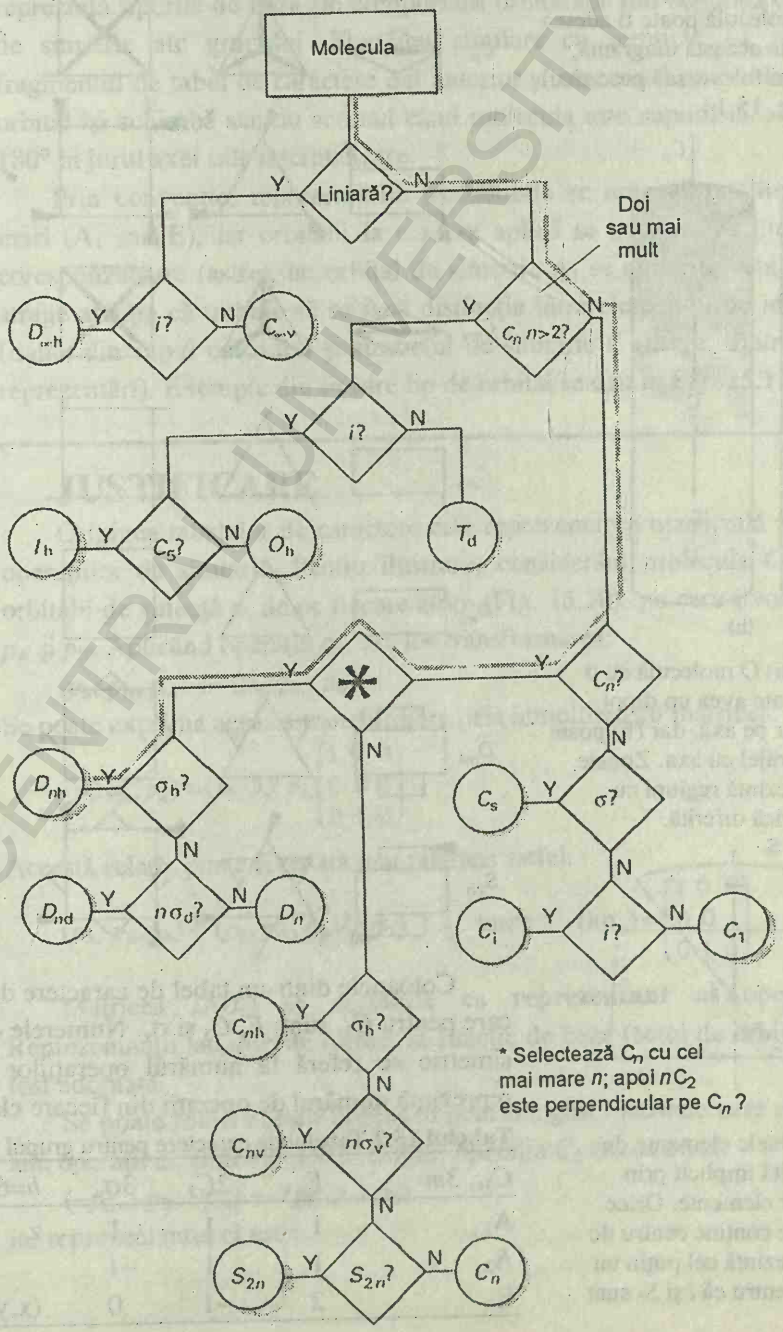
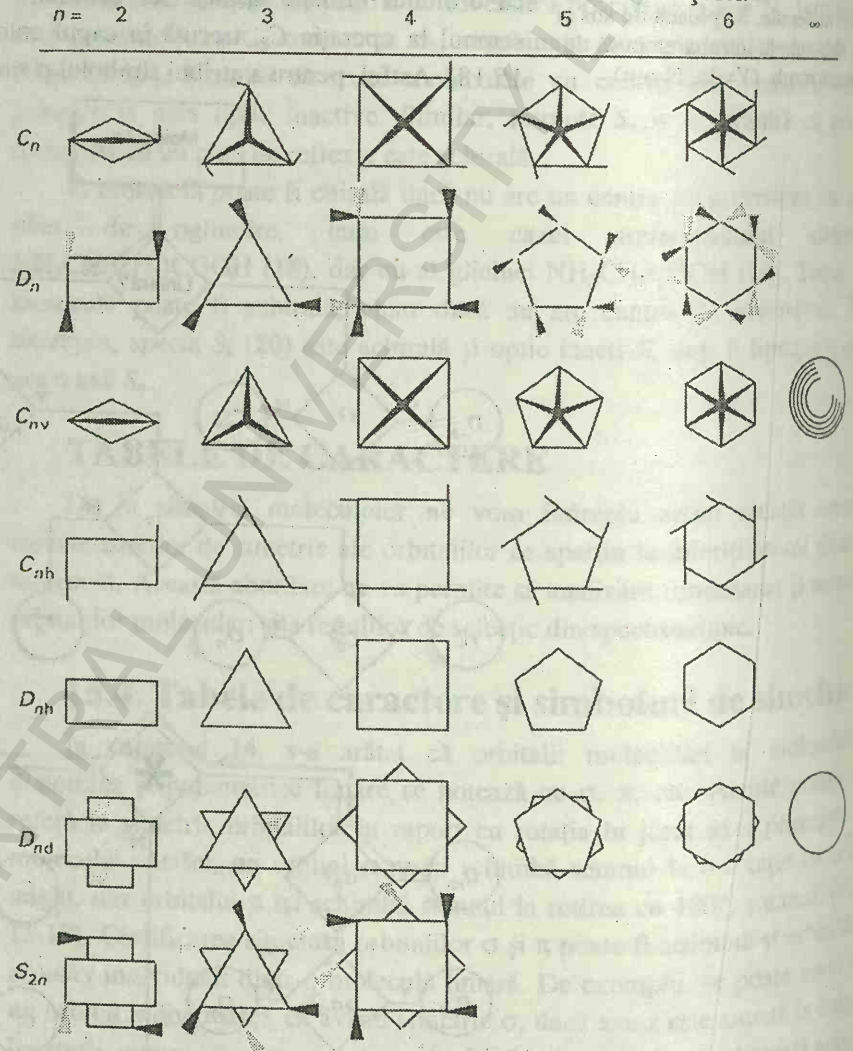


Fig. 15.14. Organigrama pentru determinarea grupului punctual al unei molecule. Se pleacă de sus şi se răspunde la întrebarea pusă de fiecare romb. (Y=da, N=nu).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

să se compare comportarea orbitalului cu informaţia din tabelul de caractere.

Semnele trecute într-un tabel complet de caractere se deduc folosind tehnici formale ale teoriei grupurilor şi se numesc **caractere**, χ. Aceste numere caracterizează trăsăturile esenţiale ale fiecărui tip de simetrie, într-un mod care va fi ilustrat folosind tabelul de caractere C_{3v} (Tabel 15.2). Tabelele de caractere pentru alte grupuri sunt date la sfârşitul secţiunii de date din volumul de *Probleme* şi se folosesc exact în acelaşi fel.



Coloanele dintr-un tabel de caractere desemnează operaţiile de simetrie, care pentru C_{3v} sunt: E, C_3 şi σ_v. Numerele care înmulţesc fiecare element de simetrie se referă la numărul operaţiilor de acelaşi fel; mai precis, ele reprezintă numărul de operaţii din fiecare **clasă**.

Tabelul 15.2 Tabelul de caractere pentru grupul C_{3v}

C_{3v}, $3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	h=6	
A_1	1	1	1	z	z^2, x^2+y^2
A_2	1	1	−1		
E	2	−1	0	(x,y)	(xy,x^2-y^2), (xz,yz)

Fig. 15.15. Forme caracteristice, corespunzătoare pentru diferite grupuri punctuale. Grupul la care aparţine o moleculă poate fi adesea identificat din această diagramă, fără să se mai folosească procedeul exact din Fig. 15.14.

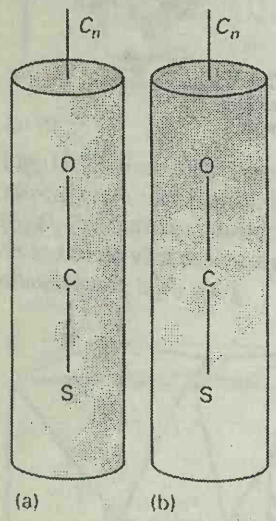


Fig. 15.16. (a) O moleculă cu o axă C_n nu poate avea un dipol perpendicular pe axă, dar (b) poate avea unul paralel cu axa. Zonele umbrite reprezintă regiuni cu sarcină electrică diferită.

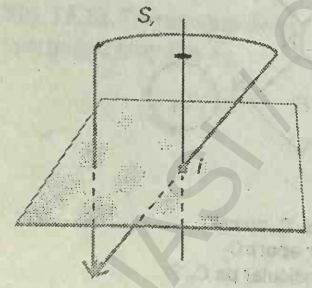
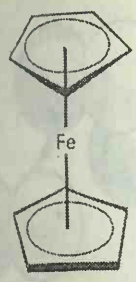
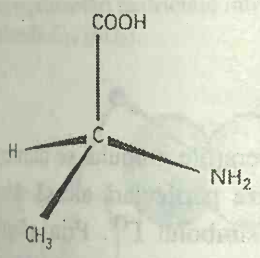


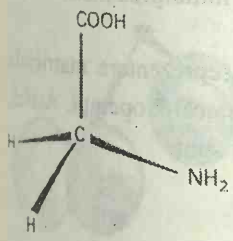
Fig. 15.17. Unele elemente de simetrie rezultă implicit prin prezenţa altor elemente. Orice moleculă care conţine centru de inversiune prezintă cel puţin un element S_2, pentru că i şi S_2 sunt echivalente.



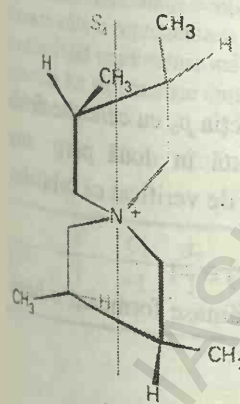
17 Ferocen excitat, $Fe(C_5H_5)_2^*$



18 L-Alanină, $NH_2CH(CH_3)COOH$



19 Glicină, NH_2CH_2COOH



20 $N(CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2)_2^+$

Astfel, din capul de tabel se vede că există o singură operaţie de identitate, dar există două rotaţii faţă de axa de ordinul trei (rotaţii cu 120° în sens orar şi antiorar) şi trei reflexii (câte una faţă de cele trei plane verticale de oglindire). Numărul total de operaţii dintr-un grup se numeşte **ordinul** grupului şi se notează cu h.

Liniile următoare din tabel redau proprietăţile de simetrie ale orbitalilor. Ele sunt notate prin **specii de simetrie** (analoage notaţiilor σ şi π). Mai precis, speciile de simetrie desemnează **reprezentările ireductibile** ale unui grup, care (aşa cum se explică pe larg în *Justificarea* care urmează) reprezintă tipurile de bază ale comportării orbitalilor sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului. Ele sunt similare cu semnele −1 şi +1 din fragmentul de tabel de caractere dat anterior şi care arată respectiv, dacă un orbital îşi schimbă sau nu semnul când molecula este supusă la o rotaţie de 180° în jurul axei sale internucleare.

Prin convenţie, reprezentările ireductibile se notează cu litere drepte mari (A_1 sau E), iar orbitalii la care se aplică se notează cu literele mici corespunzătoare (astfel, un orbital de simetrie A_1 se numeşte orbital a_1). Se atrage atenţia că trebuie să se facă distincţia între elementul de identitate E (italic, din capul coloanei) şi simbolul de simetrie E (drept, dintr-un şir de reprezentări). Exemple din fiecare tip de orbital se dau în Fig. 15.19.

JUSTIFICARE

Originea tabelelor de caractere este reprezentarea matricială a efectelor operaţiilor de simetrie. Pentru ilustrare, considerăm molecula C_{2v}, SO_2 şi orbitalii de valenţă p_x de pe fiecare atom (Fig. 15.20), pe care-i vom nota p_S, p_A şi p_B. Aplicând operaţia σ_v, are loc transformarea:

$$(p_S, p_B, p_A) \leftarrow (p_S, p_A, p_B)$$

Se poate exprima această transformare prin înmulţirea cu matricea:

$$(p_S, p_B, p_A) = (p_S, p_A, p_B)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Această relaţie poate fi redată mai restrâns astfel:

$$(p_S, p_B, p_A) = (p_S, p_A, p_B)D(\sigma_v) \qquad \text{unde} \qquad D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Matricea $D(\sigma_v)$ se defineşte ca **reprezentant** al operaţiei σ_v. Reprezentanţii iau diferite forme, în funcţie de baza (setul de orbitali) care a fost adoptată.

Se poate folosi acelaşi procedeu pentru a găsi matricile care reproduc şi alte operaţii de simetrie. De exemplu, operaţia C_2 are ca efect:

$$(-p_S, -p_B, -p_A) \leftarrow (p_S, p_A, p_B)$$

iar reprezentantul ei este:

BCU IAŞI / CENTRUL DE RESURSE

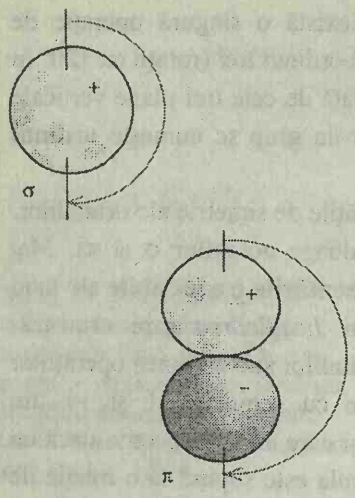


Fig. 15.18. O rotaţie cu 180° lasă neschimbat semnul unui orbital σ, dar schimbă semnul unui orbital π. În limbajul introdus în acest capitol, caracterele notaţiei C_2 sunt +1 şi −1 pentru orbitalii σ şi, respectiv, π.

$$D(C_2)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\\ 0 & -1 & 0\end{pmatrix}$$

Efectul operaţiei σ_v' este:

$$(-p_S, -p_A, -p_B) \leftarrow (p_S, p_A, p_B)$$

iar reprezentantul său este:

$$D(\sigma_v')=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

Operaţia de identitate nu are nici un efect asupra bazei şi deci reprezentantul său este matricea unitate:

$$D(E)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

Mulţimea matricilor care reprezintă toate operaţiile grupului se numeşte **reprezentarea matricială** a grupului pentru baza particulară aleasă. Vom nota această reprezentare tridimensională prin simbolul $\Gamma^{(3)}$. Prin găsirea reprezentării matriciale a unui grup înseamnă că am stabilit o corelaţie între modul de operare cu simbolurile operaţiilor şi modul de operare algebrică, folosind numere. Se poate uşor verifica faptul că prin înmulţirea matricilor se reproduce tabelul de înmulţire a grupului (*Anexa* 13).

Caracterul χ al unei operaţii dintr-o anumită reprezentare matricială este suma elementelor diagonale ale reprezentantului fiecărei operaţii. Astfel, în baza pe care o ilustrăm, caracterele reprezentanţilor sunt:

$D(E)$	$D(C_2)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v')$
3	−1	1	3

Caracterul unei operaţii depinde de bază.

Reprezentanţii din baza aleasă sunt tridimensionali (adică sunt matrici 3×3), dar se constată că toţi sunt de forma:

$$\begin{pmatrix} & 0 & 0\\ 0 & & \\ 0 & & \end{pmatrix}$$

şi că operaţiile de simetrie nu amestecă niciodată funcţia p_S cu celelalte două funcţii. Aceasta sugerează că baza poate fi divizată în două părţi: una formată numai din p_S şi cealaltă cu (p_A, p_B). Este uşor de verificat că orbitalul p_S este o bază pentru reprezentarea unidimensională:

$$D(E)=1 \quad D(C_2)=-1 \quad D(\sigma_v)=1 \quad D(\sigma_v')=-1$$

pe care o vom numi $\Gamma^{(1)}$. Cele două funcţii de bază rămase formează o bază pentru reprezentarea bidimensională $\Gamma^{(2)}$.

$$D(E)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \qquad D(C_2)=\begin{pmatrix}0 & -1\\ -1 & 0\end{pmatrix}$$

$$D(\sigma_v)=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \qquad D(\sigma_v')=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$$

Aceste matrici sunt similare cu acelea din reprezentarea tridimensională iniţială, cu excepţia pierderii primei linii şi primei coloane. Se spune că reprezentarea tridimensională a fost redusă la **suma** directă a unei

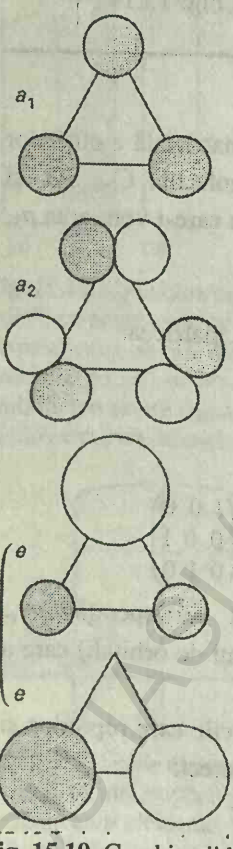


Fig. 15.19. Combinaţii liniare tipice, adaptate la simetrie, de orbitali într-o moleculă C_{3v}.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

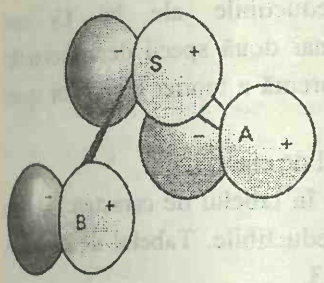
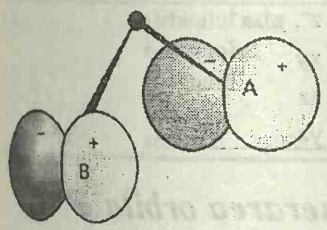


Fig. 15.20. Cei trei orbitali p_x folosiţi pentru a ilustra construirea unei reprezentări matriciale într-o moleculă C_{2v} (SO_2).



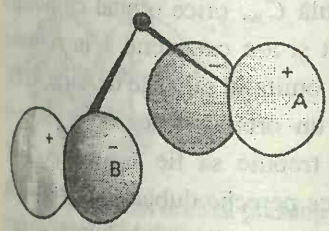


Fig. 15.21. Două combinaţii liniare adaptate la simetrie pentru orbitalii de bază prezentaţi în Fig. 15.20. Cele două combinaţii conţin fiecare câte o reprezentare ireductibilă unidimensională, dar speciile lor de simetrie sunt diferite.

	E	C_2	σ_v	σ_v'
$\Gamma^{(1)}$	1	−1	1	−1
$\Gamma^{(1)'}$	1	1	−1	−1

reprezentări unidimensionale care conţine p_S şi o reprezentare bidimensională, care cuprinde (p_A, p_B). Această reducere este compatibilă cu imaginea intuitivă conform căreia orbitalul central joacă un rol diferit de ceilalţi doi. Reducerea se notează simbolic prin:

$$\Gamma^{(3)} = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)}$$

Reprezentarea unidimensională nu poate fi redusă mai departe şi se numeşte **reprezentare ireductibilă** a grupului. Se poate demonstra că reprezentarea bidimensională este reductibilă (pentru această analiză) prin îndreptarea atenţiei asupra combinaţiilor liniare $p_1=p_A+p_B$ şi $p_2=p_A-p_B$, schiţate în Fig. 15.21.

Reprezentanţii din noua bază pot fi construiţi din vechea bază. De exemplu, pentru că aplicând σ_v:

$$(p_B, p_A) \leftarrow (p_A, p_B)$$

rezultă (aplicând aceste transformări la combinaţiile liniare) că:

$$(p_1, -p_2) \leftarrow (p_1, p_2)$$

Transformarea se realizează scriind:

$$(p_1, -p_2) = (p_1, p_2)\boldsymbol{D}(\sigma_v) \quad \text{cu} \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

care ne dă reprezentantul $\boldsymbol{D}(\sigma_v)$ din noua bază. Ceilalţi trei reprezentanţi rămaşi pot fi găsiţi în mod similar, iar reprezentarea completă este:

$$\boldsymbol{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{D}(\sigma_v') = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Noii reprezentanţi au toţi forma diagonală $\begin{pmatrix} \cdot & 0 \\ 0 & \cdot \end{pmatrix}$ şi cele două combinaţii nu se amestecă una cu cealaltă la nici o operaţie a grupului. Prin urmare, s-a realizat reducerea $\Gamma^{(2)}$ la suma directă a două reprezentări unidimensionale. Astfel, p_1 cuprinde:

$$\boldsymbol{D}(E) = 1 \quad \boldsymbol{D}(C_2) = -1 \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v) = 1 \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v') = -1$$

care este aceeaşi reprezentare unidimensională ca aceea ocupată de p_S, iar p_2 cuprinde:

$$\boldsymbol{D}(E) = 1 \quad \boldsymbol{D}(C_2) = 1 \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v) = -1 \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v') = -1$$

care este o reprezentare unidimensională diferită, notată $\Gamma^{(1)'}$. Este uşor de verificat că fiecare mulţime de matrici 1×1 este o reprezentare, prin înmulţirea perechilor şi observând că ele reproduc tabelul de înmulţire al grupului iniţial.

Se poate acum face o ultimă corelare. **Tabelul de caractere** al grupului este lista de caractere a tuturor reprezentărilor sale ireductibile. Până acum, s-au găsit două reprezentări ireductibile ale grupului C_{2v}. Caracterele lor sunt prezentate pe margine. Cele două reprezentări ireductibile sunt notate normal cu B_1 şi, respectiv, A_2. Un A sau un B se foloseşte pentru a nota o reprezentare unidimensională: A se foloseşte dacă la rotaţia principală este +1 şi B se foloseşte când caracterul este −1. (Litera E desemnează o reprezentare ireductibilă bidimensională, iar T - o reprezentare ireductibilă

tridimensională: toate reprezentările ireductibile ale lui C_2 sunt unidimensionale.) Mai există, de fapt, numai două specii de reprezentări ireductibile ale aceluiaşi grup, întrucât o teoremă a teoriei grupurilor spune că:

Numărul de specii de simetrie = numărul de clase.

În C_{2v} există patru clase (patru coloane în tabelul de caractere) şi deci există numai patru specii de reprezentări ireductibile. Tabelul de caractere complet al grupului este indicat în tabelul 15.3.

Tabel 15.3. Tabelul de caractere pentru grupul C_{2v}

C_{2v}, $2mm$	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	z^2, y^2, x^2
A_2	1	1	−1	−1		xy
B_1	1	−1	1	−1	x	xz
B_2	1	−1	−1	1	y	yz

Tabele de caractere şi degenerarea orbitală

Notaţia din capul coloanei pentru operaţia de identitate E dă degenerarea orbitalilor. Astfel, într-o moleculă C_{3v}, orice orbital cu notaţia simetrei a_1 sau a_2 trebuie să fie nedegenerat şi are caracterul 1 în coloana corespunzătoare lui E (semnul + de obicei se omite în tabelele de caractere). Invers, dacă se ştie că avem de-a face cu un orbital nedegenerat dintr-o moleculă C_{2v}, atunci tipul său de simetrie trebuie să fie A_1 sau A_2, iar orbitalul se va nota cu a_1 sau a_2. Similar, *orice* pereche dublu degenerată de orbitali din C_{3v} trebuie să fie notată cu e şi are caracterul 2 în coloana desemnată de E.

Întrucât nu există caractere cu valoare 3 în coloana corespunzătoare lui E, se ştie dintr-o privire că într-o moleculă C_{3v} nu pot exista orbitali triplu degeneraţi. Acesta este un rezultat valoros al teoriei grupurilor, pentru că înseamnă că, la simpla observare a tabelului de caractere al unei molecule (pe care-l putem identifica din secţiunea de date, dacă se ştie grupul punctual al moleculei), se poate stabili degenerarea maximă posibilă a orbitalilor săi.

JUSTIFICARE

Matricea reprezentantului pentru operaţia de identitate este întotdeauna matricea unitate. Pentru o reprezentare ireductibilă unidimensională, ea este matricea unitate 1×1, pentru o reprezentare ireductibilă bidimensională este matricea unitate 2×2, ş.a.m.d. Întrucât toate elementele diagonale ale unei matrici unitate sunt egale cu 1, caracterul, adică suma elementelor diagonale, este egal cu dimensiunea matricii.

Exemplul 15.2. *Folosirea unui tabel de caractere pentru analiza degenerării*

O moleculă plan trigonală, cum este BF_3, poate avea orbitali triplu degeneraţi?

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Metoda. Mai întâi, se identifică grupul punctual şi apoi se face referire la tabelul de caractere corespunzător. Numărul maxim din coloana corespunzătoare lui E este degenerarea orbitală maximă posibilă într-o moleculă din acest grup de simetrie.

Rezolvare. Moleculele plan trigonale aparţin grupului punctual D_{3h}. Referirea la tabelul de caractere pentru acest grup (secţiunea de date din volumul de *Probleme*) arată că degenerarea maximă este 2, întrucât nici un caracter nu depăşeşte valoarea 2 în coloana lui E. Prin urmare, orbitalii nu pot fi triplu degeneraţi.

Exerciţiul E15.2. Molecula de fulerenă C_{60} aparţine grupului punctual icosaedric. Care este gradul maxim posibil de degenerare al orbitalilor săi? [5]

Caracter	Semnificaţie
+1	Orbitalul este neschimbat
-1	Orbitalul schimbă semnul

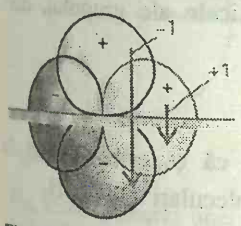


Fig. 15.22. Cei doi orbitali prezenţi aici au proprietăţi diferite la reflectarea într-un plan de oglindire: unul schimbă semnul (caracter −1); celălalt nu (caracter +1).

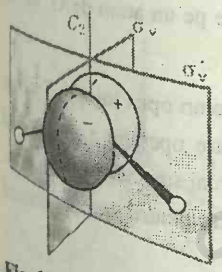


Fig. 15.23. Un orbital p_x pe atomul central al unei molecule C_{2v} şi elementele de simetrie ale grupului.

Caractere şi operaţii

Caracterele din liniile notate cu A şi B şi din coloanele corespunzătoare celorlalte operaţii de simetrie, în afară de identitatea E, arată comportarea unui orbital la operaţiile corespunzătoare. Interpretarea specifică este indicată în tabelul alăturat. Rezultă că putem identifica simbolul de simetrie al orbitalului, analizând variaţiile care au loc asupra unui orbital după fiecare operaţie şi comparând apoi valorile +1 şi −1 cu valorile dintr-o linie a tabelului de caractere pentru grupul punctual considerat.

Pentru liniile notate E sau T (care se referă la comportarea seturilor de orbitali dublu şi triplu degeneraţi, respectiv), caracterele dintr-o linie a tabelului sunt *sume* de caractere, care însumează comportarea orbitalilor individuali. Astfel, dacă un membru al unei perechi dublu degenerate rămâne neschimbat după o operaţie de simetrie, dar celălalt îşi schimbă semnul (Fig. 15.22), atunci rezultatul se notează $\chi = 1 - 1 = 0$. Aceste operaţii necesită atenţie, întrucât transformările orbitalilor pot fi destul de complicate; cu toate acestea, sumele caracterelor sunt de obicei numere întregi.

Ca exemplu, considerăm un orbital $2p_x$ pe atomul de O din H_2O. Întrucât apa aparţine grupului punctual C_{2v}, ştim prin referire la tabelul de caractere C_{2v} (vezi tabelul 15.3) că simbolurile disponibile pentru orbitali sunt A_1, A_2, B_1 şi B_2. Se poate preciza simbolul corespunzător pentru orbitalul $2p_x$, observând că la o rotaţie cu 180° (C_2) orbitalul îşi schimbă semnul (Fig. 15.23) şi, deci, el trebuie să fie B_1 sau B_2, pentru că numai aceste două tipuri de simetrie au caracter −1 la operaţia C_2. Orbitalul $2p_x$ îşi schimbă semnul şi la reflexia σ_v', ceea ce îl identifică în B_1. După cum se va vedea, orice orbital molecular construit din acest orbital atomic va fi tot un orbital b_1. Similar, $2p_y$ îşi schimbă semnul la C_2, dar nu la σ_v' şi deci el contribuie la orbitali b_2.

Comportarea orbitalilor s, p şi d de pe un atom central la operaţiile de simetrie ale moleculei este deosebit de importantă şi, de aceea, speciile de simetrie ale acestor orbitali sunt în general incluse în tabelul de caractere. Astfel, coloana din partea dreaptă a tabelului 15.2 arată că p_z (care este proporţional cu $zf(r)$) are specia de simetrie A_1 din C_{3v}, în timp ce p_x şi p_y

(care sunt proporţionale cu $xf(r)$ şi, respectiv, $yf(r)$) sunt corelate cu simetria E. În termeni tehnici, se spune că p_x şi p_y ocupă împreună o reprezentare ireductibilă a speciei de simetrie E. Un orbital s pe un atom central conţine întotdeauna reprezentarea ireductibilă total simetrică (de obicei, A_1) a grupului, care este neschimbată la toate operaţiile de simetrie.

Cei cinci orbitali d ai unui nivel sunt reprezentaţi prin xy pentru d_{xy}, etc. şi sunt trecuţi în dreapta tabelului de caractere, la speciile de simetrie la care aparţin. Astfel, se poate vedea imediat că, în C_{3v}, d_{xy} şi $d_{x^2-y^2}$ de pe un atom central aparţin împreună speciei E.

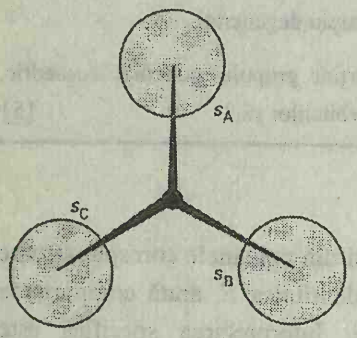


Fig. 15.24. Cei trei orbitali H1s folosiţi pentru construirea combinaţiilor liniare adaptate la simetrie dintr-o moleculă C_{3v}, cum este NH_3.

Clasificarea combinaţiilor liniare de orbitali

Până acum, ne-am ocupat cu clasificarea simetriei orbitalilor individuali. Acelaşi procedeu poate fi aplicat şi la combinaţiile liniare ale orbitalilor de pe atomi, care sunt legate de transformările de simetrie ale moleculei, ca de exemplu combinaţia $\psi_1=\psi(A)+\psi(B)+\psi(C)$ a celor trei orbitali H1s din molecula C_{3v} de NH_3 (Fig. 15.24). Întrucât ψ_1 este nedegenerat, se ştie că el este fie A_1, fie A_2. El rămâne neschimbat la o rotaţie C_3 şi la oricare din cele trei reflexii verticale ale grupului, deci caracterele sale sunt:

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
1	1	1

Comparaţia cu tabelul de caractere C_{3v} arată că ψ_1 este de tipul de simetrie A_1 şi, prin urmare, contribuie la orbitalii moleculari a_1 din NH_3.

Exemplul. 15.3. *Identificarea tipului de simetrie al orbitalilor*

Să se identifice tipul de simetrie al orbitalului:

$$\psi = \psi_A - \psi_B$$

dintr-o moleculă C_{2v} de NO_2, unde ψ_B este un orbital $2p_x$ de pe un atom de O, iar ψ_A de pe celălalt.

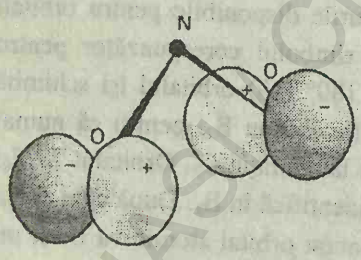


Fig. 15.25. O combinaţie liniară adaptată la simetrie a orbitalilor O2p_x din molecula C_{2v} de NO_2.

Metoda. Semnul minus din ψ indică faptul că ψ_B este de semn opus lui ψ_A. Trebuie să analizăm modul în care se schimbă combinaţia la fiecare operaţie a grupului şi atunci se scrie un caracter +1, −1 sau 0, cum s-a specificat mai sus. Se compară apoi caracterele rezultate cu cele două linii din tabelul de caractere pentru grupul punctual şi se identifică speciile de simetrie.

Rezolvare. Combinaţia este arătată în Fig. 15.25. La o rotaţie C_2, ψ se schimbă în el însuşi, implicând un caracter +1. La reflexia σ_v', ambii orbitali îşi schimbă semnul, deci $\psi \rightarrow -\psi$, implicând un caracter −1. La operaţia σ_v, ψ îşi schimbă de asemenea semnul şi deci caracterul pentru această operaţie este tot −1. Caracterele sunt, prin urmare:

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	1	−1	−1

Aceste valori coincid cu caracterele speciei de simetrie A_2 şi deci ψ poate contribui la un orbital a_2.

Exerciţiul E15.3. Să se identifice tipul de simetrie al combinaţiei $\psi(A)-\psi(B)+\psi(C)-\psi(D)$ într-o aranjare plan pătrată a atomilor de H (din grupul punctual D_{4h}). [B_{2g}]

15.5. Anularea integralelor şi acoperirea orbitalilor

Presupunem că trebuie să evaluăm integrala:

$$I = \int f_1 f_2 d\tau \qquad (1)$$

unde f_1 şi f_2 sunt funcţii. De exemplu, f_1 ar putea fi un orbital atomic ψ_A pe un atom, iar f_2 un orbital atomic ψ_B pe celălalt atom, caz în care integrala ar fi integrala lor de acoperire S. Dacă s-ar şti că integrala este zero, atunci s-ar putea spune imediat că nu rezultă un orbital molecular din acoperirea (ψ_1, ψ_2) din acea moleculă. Se va vedea acum că tabelele de caractere furnizează o cale rapidă de a preciza dacă o integrală este în mod necesar zero.

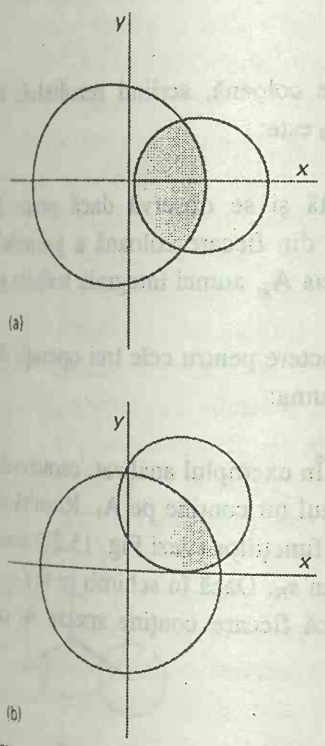


Fig. 15.26. Valoarea unei integrale I (de exemplu o arie) este independentă de orientarea obiectului. Altfel spus, I este baza unei reprezentări a speciei de simetrie A_1.

Punctul esenţial în considerarea integralei I este că valoarea oricărei integrale şi, în particular, a unei integrale de acoperire, este independentă de orientarea moleculei (Fig. 15.26). În limbajul teoriei grupurilor, aceasta se exprimă spunând că I este neschimbată de orice operaţie de simetrie a moleculei şi că fiecare operaţie produce transformarea trivială: $I \rightarrow I$.

Întrucât elementul de volum $d\tau$ este neschimbat de o operaţie de simetrie, rezultă că integrala este nenulă numai dacă integrantul, produsul f_1f_2, este neschimbat de orice operaţie de simetrie a grupului punctual molecular. Dacă integrantul îşi schimbă semnul la o operaţie de simetrie, atunci integrala ar fi suma contribuţiilor egale şi de semn opus şi deci ar fi zero. Rezultă că singura contribuţie la o integrală nenulă provine de la funcţiile pentru care, la orice operaţie de simetrie a grupului punctual molecular,

$$f_1f_2 \rightarrow f_1f_2$$

şi deci pentru care caracterele operaţiilor sunt toate egale cu + 1. Prin urmare, ca I să fie nenulă, integrantul f_1f_2 trebuie să conţină specia de simetrie A_1 în grupul punctual molecular.

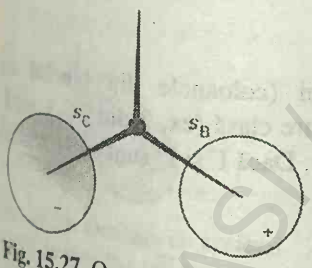


Fig. 15.27. O combinaţie liniară adaptată la simetrie care aparţine la specia de simetrie E dintr-o moleculă C_{3v}, cum este NH_3. Această combinaţie poate forma un orbital molecular prin acoperire cu orbitalul p_x de pe atomul central (orbitalul cu axa paralelă cu lăţimea paginii; vezi Fig. 15.28.c).

Se va folosi următorul procedeu pentru a deduce speciile de simetrie pe care le conţine produsul f_1f_2 şi deci pentru a vedea dacă el conţine într-adevăr specia A_1 (sau orice specie care simbolizează reprezentarreea ireductibilă total simetrică).

(1) Se stabilesc speciile de simetrie ale funcţiilor individuale f_1 şi f_2 pe baza tabelului de caractere şi se scriu caracterele lor în două linii, în aceeaşi ordine ca în tabel.

De exemplu, dacă f_1 este orbitalul s_N din NH_3 şi f_2 este combinaţia liniară $s_3=s_B-s_C$ (Fig. 15.27), atunci, întrucât s_N conţine pe A_1 şi s_3 este un membru al bazei care conţine pe E, se scrie:

f_1:	1	1	1
f_2:	2	−1	0

(2) Se înmulţesc numerele din fiecare coloană, scriind rezultalele în aceeaşi ordine. Calculul pentru NH_3 este:

f_1f_2:	2	−1	0

(3) Se analizează linia astfel obţinută şi se observă dacă poate fi exprimată ca o sumă de caractere din fiecare coloană a grupului. Dacă această sumă nu conţine specia A_1, atunci integrala trebuie să fie zero.

În grupul C_{3v}, de exemplu, orice set de caractere pentru cele trei operaţii de simetrie poate fi întotdeauna exprimat prin suma:

$$\chi = c_1\chi(A_1) + c_2\chi(A_2) + c_3\chi(E)$$

iar integrala trebuie să fie zero, dacă $c_1 = 0$. În exemplul analizat, caracterele 2, −1, 0 sunt cele pentru E şi deci integrantul nu conţine pe A_1. Rezultă că integrala trebuie să fie zero. Analiza formei funcţiilor (vezi Fig. 15.27) arată de ce este astfel: s_3 are un nod care trece prin s_N. Dacă în schimb se ia $f_1=s_N$ şi $f_2=s_1$, unde $s_1=s_A+s_B+s_C$, atunci, pentru că fiecare conţine specia A_1 cu caracterele 1,1,1,

f_1:	1	1	1
f_1:	1	1	1
f_1f_2:	1	1	1

Caracterele produsului sunt chiar acelea ale lui A_1. Prin urmare, s_1 şi s_N pot avea acoperire nenulă.

JUSTIFICARE

Procedeul descris mai sus se bazează pe **teorema de ortogonalitate mică** din teoria grupurilor:

$$\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma)}(C)\chi^{(\Gamma')}(C) = 0$$

Sumarea este peste clasele de operaţii (coloanele din tabelul de caractere), g este numărul de operaţii din fiecare clasă (ex. 2 din $2C_3$), iar Γ şi Γ' sunt două reprezentări ireductibile *diferite*. Dacă Γ şi Γ' sunt reprezentări ireductibile identice, atunci:

$$\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma)}(C)\chi^{(\Gamma)}(C) = h$$

unde h este ordinul grupului.

Pentru a găsi dacă o reprezentare reductibilă conţine o reprezentare ireductibilă dată, se foloseşte o expresie dedusă din teorema de ortogonalitate mică. Astfel, pentru o operaţie dată, caracterul unei reprezentări reductibile este o combinaţie liniară de caractere ale reprezentărilor ireductibile ale grupului:

$$\chi(C) = \sum_\Gamma c_\Gamma \chi^{(\Gamma)}(C)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a găsi coeficienţii pentru o reprezentare ireductibilă dată Γ', se înmulţesc ambele părţi cu $g(C)\chi^{(\Gamma')}$ şi se însumează peste toate clasele de operaţii C:

$$\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma')}(C)\chi(C) = \sum_C \sum_\Gamma g(C)\chi^{(\Gamma')}(C)c_\Gamma\chi^{(\Gamma)}(C)$$

Când partea dreaptă se însumează peste C, teorema de ortogonalitate mică dă 0 pentru toţi termenii pentru care Γ nu este egal cu Γ'. Cu toate acestea, pentru că s-a însumat peste toate reprezentările Γ, termenul Γ=Γ' este sigur prezent. Numai acest termen contribuie, iar partea dreaptă este atunci egală cu $hc_{\Gamma'}$. Rezultă atunci că:

$$c_{\Gamma'} = \frac{1}{h}\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma')}(C)\chi(C)$$

Această formulă este extrem de importantă pentru găsirea descompunerii unei reprezentări reductibile, pentru că Γ' poate fi pus pe rând egal cu fiecare reprezentare reductibilă şi se determină coeficienţii c. Dacă vrem să ştim numai dacă este prezentă reprezentarea ireductibilă total simetrică, se obţine o formă şi mai simplă, pentru că toate caracterele reprezentării sunt 1 şi deci:

$$c_{A_1} = \frac{1}{h}\sum_C g(C)\chi(C)$$

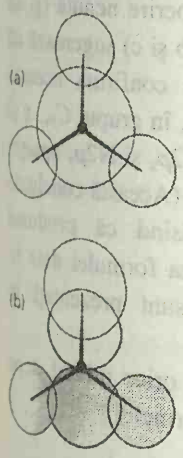


Fig. 15.28. Orbitalii cu aceleaşi specii de simetrie pot avea acoperire nenulă. Această diagramă ilustrează cei trei orbitali lianţi care pot fi construiţi din acoperirea (N2*s*, H1*s*) şi (N2*p*, H1*s*) într-o moleculă C_{3v}. (a) a_1; (b) şi (c) cele două componente ale orbitalilor *e* dublu degeneraţi. (Există şi orbitali antilianţi ai aceloraşi specii).

Este important de notat că teoria grupurilor este specifică atunci când o integrală trebuie să fie zero, dar că integralele care pot fi nenule se pot anula din motive nelegate de simetrie. De exemplu, distanţa N-H poate fi atât de mare, că integrala de acoperire s_1, s_N este zero numai fiindcă orbitalii sunt atât de îndepărtaţi.

Exemplul 15.4. *Precizarea dacă o integrală trebuie să fie zero (1)*

Integrala funcţiei $f=xy$ poate fi zero când se evaluează pe o regiune de forma unui triunghi echilateral centrat în origine?

Metoda. Mai întâi, se constată că o integrală pe o singură funcţie f este inclusă în tratarea anterioară, dacă se ia $f_1=f$ şi $f_2=1$. Prin urmare, trebuie precizat dacă f singur aparţine speciei de simetrie A_1 din grupul punctual al sistemului. Pentru aceasta, se identifică grupul punctual şi apoi se examinează tabelul de caractere, pentru a stabili dacă f aparţine la A_1.

Rezolvare. Un triunghi echilateral are simetria grupului punctual D_{3h}. Din tabelul de caractere al grupului, se vede că xy este un membru al unei baze care conţine reprezentarea ireductibilă E'. De aceea, integrala sa trebuie să fie zero, pentru că integrantul nu are o componentă care să conţină A_1'.

Exerciţiul E15.4. Funcţia x^2+y^2 poate avea o integrală nenulă la integrarea pe un pentagon regulat centrat în origine? [Da]

Orbitali cu acoperire nenulă

Regulile prezentate anterior ne permit să stabilim care orbitali atomici pot avea acoperire nenulă într-o moleculă. S-a arătat că s_N poate avea acoperire nenulă cu s_1 (combinaţia $1s_A+1s_B+1s_C$) şi deci că acoperirea (s_N, s_1) poate forma orbitali moleculari lianţi şi antilianţi (Fig. 15.28). Regula generală este că *numai orbitalii speciilor de aceeaşi simetrie pot avea acoperire nenulă* şi deci că *numai speciile de aceeaşi simetrie formează combinaţii liante şi antiliante*. Trebuie reamintit din capitolul 14 că selectarea orbitalilor atomici cu acoperire reciprocă nenulă este etapa iniţială esenţială în construirea orbitalilor moleculari prin procedeul LCAO. Suntem, prin urmare, la punctul de contact dintre teoria grupurilor şi conceptele introduse în acest capitol. Orbitalii moleculari formaţi de un set particular de orbitali atomici cu acoperire nenulă se notează cu literele mici corespunzătoare speciilor de simetrie. Astfel, orbitalii acoperirii (s_N, s_1) se numesc orbitali a_1 (şi a_1*, dacă dorim să subliniem că sunt antilianţi).

Combinaţiile liniare s_2 şi s_3 au specii de simetrie E. Este posibil ca atomul de N să aibă orbitali care să dea cu acestea acoperire nenulă (şi să conducă la un orbital *e*)? Intuiţia (susţinută de Fig. 15.28b şi c) sugerează că orbitalii N2p_x şi N2p_y ar fi corespunzători. Se poate confirma această concluzie prin constatarea că tabelul de caractere arată că, în grupul C_{3v}, x şi y aparţin împreună speciei de simetrie E. Prin urmare, N2p_x şi N2p_y aparţin tot speciei E şi deci pot avea acoperire nenulă cu s_2 şi s_3. (Această concluzie se verifică înmulţind caracterele pentru E×E şi găsind că produsul caracterelor poate fi exprimat ca A_1+A_2+E, prin folosirea formulei date în *Justificarea* anterioară). Cei doi orbitali *e* rezultaţi sunt prezentaţi în Fig. 15.28 (există şi doi orbitali *e* antilianţi).

Puterea metodei poate fi ilustrată examinând dacă orice orbital *d* pe atomul central poate lua parte la legătură. Orbitalii *d* au formele:

$$d_{z^2} = (3z^2 - r^2)f \qquad d_{x^2-y^2} = (x^2 - y^2)f$$

$$d_{xy}=xyf \qquad d_{yz}=yzf \qquad d_{zx}=zxf$$

unde f este o funcţie numai de rază şi deci este simetrică la toate operaţiile de simetrie ale unui grup punctual. Simetriile lor pot fi luate din tabelele de caractere, notând modul în care se transformă xy, yz, etc. Referitor la C_{3v}, tabelul arată că d_{z^2} are simetria A_1 şi că perechile ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) şi (d_{yz}, d_{zx}) se transformă ca E. Rezultă că orbitalii moleculari pot fi formaţi prin acoperirea (s_1, d_{z^2}) sau prin acoperirea combinaţiilor s_2, s_3 cu orbitalii *d* tip E. Dacă orbitalii *d* sunt de fapt importanţi sau nu, este o problemă la care nu poate răspunde teoria grupurilor, întrucât gradul lor de participare depinde de considerente energetice şi nu de simetrie.

Deşi metoda s-a ilustrat doar pe grupul C_{3v}, ea este general valabilă şi importanţa cunoaşterii care dintre orbitalii *s*, *p* şi *d* se acoperă este unul din motivele pentru care s-au trecut proprietăţile transformărilor x, xz, etc. în tabelele de caractere.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemplul 15.5. *Determinarea orbitalilor care pot contribui la legătură*

Cei patru orbitali H1*s* ai metanului conţin speciile A_1+T_2. Cu care dintre orbitalii atomului se poate acoperi? Dar dacă atomul de C ar avea orbitali disponibili?

Metoda. Se foloseşte tabela de caractere T_d (din secţiunea de date din volumul de *Probleme*) şi se caută orbitalii *s*, *p* şi *d* care conţin A_1 sau T_2.

Rezolvare. Un orbital *s* conţine specia A_1 şi deci poate avea acoperire nenulă cu combinaţia A_1 a orbitalilor H1*s*. Orbitalii C2*p* conţin T_2 şi deci pot avea acoperire nenulă cu combinaţia T_2. Orbitalii d_{xy}, d_{yz} şi d_{zx} conţin T_2 şi deci pot acoperi aceeaşi combinaţie. Nici unul dintre cei doi orbitali *d* nu conţine A_1 (ei conţin E) şi deci ei rămân orbitali nelianţi.

Comentariu. Rezultă că în metan există orbitali a_1 ai acoperirii (C2*s*, H1*s*) şi orbitali t_2 ai acoperirii (C2*p*, H1*s*). Orbitalii C3*d* ar putea contribui la ultimii. Configuraţia de enegie minimă este probabil $a_1^2\, t_2^6$, cu toţi orbitalii lianţi ocupaţi.

Exerciţiul E15.5. Considerăm molecula octaedrică SF_6, cu legăturile provenind din acoperirea orbitalilor atomului de S cu câte un orbital 2*p* de pe fiecare F orientat către atomul de S central. Ultimul conţine $A_{1g}+E_g+T_{1u}$. Care din orbitalii sulfului au acoperire nenulă? Să se sugereze configuraţia posibilă a stării fundamentale.

[$3s(A_{1g})$, $3p(T_{1u})$, $3d(E_g)$; $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4$]

Combinaţii liniare adaptate la simetrie

Până acum, s-au atribuit doar formele combinaţiilor liniare (ca s_1, etc.) care au o simetrie particulară. Teoria grupurilor furnizează şi un procedeu de calcul care ia o **bază** arbitrară sau un set de orbitali atomici (s_A, etc.) ca date de intrare şi generează combinaţii de simetrie specificată. Întrucât aceste combinaţii sunt adaptate la simetria moleculei, ele se numesc **combinaţii liniare adaptate la simetrie** (SALC = symmetry-adapted linear combinations). Combinaţiile liniare adaptate la simetrie sunt blocuri construite din orbitali moleculari LCAO, pentru că ele includ combinaţii ca: $\psi_{1s}(A)\pm\psi_{1s}(B)$ folosite pentru construirea orbitalilor moleculari din H_2O (§14.8) şi alte exemple mai complicate.

Selectarea combinaţiilor liniare adaptate la simetrie din orbitalii atomici constituie prima etapă în orice tratare cu orbitali moleculari şi este problema centrală, de exemplu, în construirea şi analiza diagramelor Walsh şi pentru descrierea complecşilor metalelor *d*.

Tehnica de construire a combinaţiilor liniare adaptate la simetrie se deduce folosind considerente de teoria grupurilor. Nu se va prezenta aici deducerea, care este laborioasă, dar principalele concluzii pot fi rezumate în regulile următoare:

(1) Se construieşte un tabel care indică efectul fiecărei operaţii asupra fiecărui orbital din baza iniţială.

De exemplu, din baza (s_N, s_A, s_B, s_C) a NH_3, se formează tabelul alăturat.

	Baza originală			
Sub E	s_N	s_A	s_B	s_C
C_3^+	s_N	s_A	s_B	s_C
C_3^-	s_N	s_B	s_C	s_A
σ_v	s_N	s_C	s_A	s_B
σ'_v	s_N	s_A	s_C	s_B
σ''_v	s_N	s_B	s_A	s_C
	s_N	s_C	s_B	s_A

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(2) Pentru a obţine combinaţia unei specii de simetrie specificată, se ia pe rând fiecare coloană şi:

(i) Se înmulţeşte fiecare membru al coloanei cu caracterul operaţiei corespunzătoare

(ii) Se adună toţi orbitalii din fiecare coloană cu factorii determinaţi în (i).

(iii) Se împarte suma la ordinul grupului.

În exemplul nostru, pentru a obţine combinaţia A_1, se iau caracterele pentru A_1 (1,1,1,1,1,1), astfel că regulile (i) şi (ii) conduc la:

$$\psi \propto s_N + s_N + \ldots = 6s_N$$

Ordinul grupului (numărul elementelor) este 6 şi deci combinaţia de simetrie A_1 care poate fi dedusă din s_N este tot s_N. Aplicând acelaşi procedeu coloanei de sub s_A se obţine:

$$\psi = \frac{1}{6}(s_A + s_B + s_C + s_A + s_B + s_C) = \frac{1}{3}(s_A + s_B + s_C)$$

Aceeaşi combinaţie se construieşte din celelalte două coloane, deci ele nu mai aduc alte informaţii. Combinaţia astfel formată este combinaţia s_1 folosită anterior (cu excepţia factorului numeric).

JUSTIFICARE

Este posibil să se exprime regulile date aici într-o formulă restrânsă, dedusă din teoria grupurilor. În acest caz, pentru a forma un orbital de specia de simetrie Γ, se formează $P\psi$:

$$P\psi = \frac{1}{h}\sum_R \chi^{(\Gamma)}(R)R\psi$$

unde R este o operaţie a grupului. Notăm că în formulă intră operaţiile reale şi nu clasele, ca în expresiile anterioare. Mărimea p se numeşte **operator de proiecţie**. De exemplu, pentru a proiecta o combinaţie liniară adaptată la simetria B_1 din grupul C_{2v}, ar trebui să se folosească:

$$P = \frac{1}{4}\{\chi^{(B_1)}(E)E + \chi^{(B_1)}(C_2)C_2 + \chi^{(B_1)}(\sigma_v)\sigma_v + \chi^{(B_1)}(\sigma_v')\sigma_v'\}$$

$$= \frac{1}{4}\{E - C_2 + \sigma_v - \sigma_v'\}$$

Vom forma acum un orbital molecular global, prin formarea unei combinaţii liniare din toate combinaţiile liniare adaptate la simetrie ale speciilor de simetrie specificate. În acest caz, prin urmare, orbitalul molecular a_1 este:

$$\psi = c_N s_N + c_1 s_1$$

Aceasta este tot ce ne poate da teoria grupurilor. Coeficienţii trebuie să fie găsiţi prin rezolvarea ecuaţiei Schrödinger, pentru că ei nu provin direct din simetria sistemului.

Presupunem că încercăm să generăm o combinaţie liniară adaptată la simetrie a speciilor A_2, chiar dacă anterior s-a arătat că nu există o astfel de combinaţie. Caracterele pentru A_2 sunt 1,1,1,−1,−1,−1. Coloana de sub s_N

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

produce zero, şi la fel celelalte trei. Prin urmare, s-a găsit că nu se obţine nici o combinaţie de simetrie A_2.

Dacă încercăm să obţinem combinaţii adaptate la simetrie de tip E, se ajunge la un impas, întrucât pentru reprezentări de dimensiune 2 sau mai mare, unde caracterele sunt sume de numere care reprezintă efectul operaţiilor de simetrie pe orbitalii individuali ai bazei, regulile generează sume de combinaţii adaptate la simetrie. Această problemă poate fi ilustrată în cele ce urmează. Caracterele pentru E sunt 2,–1,–1,0,0,0, iar coloana de sub s_N conduce la:

$$\psi = \frac{1}{6}\{2s_N - s_N - s_N + 0 + 0 + 0\} = 0$$

Celelalte coloane dau:

$$\frac{1}{6}(2s_A - s_B - s_C) \qquad \frac{1}{6}(2s_B - s_A - s_C) \qquad \frac{1}{6}(2s_C - s_B - s_A)$$

Totuşi, oricare dintre aceste combinaţii poate fi exprimată ca o sumă a celorlalte două (ele nu sunt liniar independente). Diferenţa dintre a doua şi a treia dă $\frac{1}{2}(s_B - s_C)$, iar aceasta cu prima, $\frac{1}{6}(2s_A - s_B - s_C)$; acestea sunt cele două combinaţii adaptate la simetrie (acum liniar independente) pe care le-am folosit în discutarea orbitalilor *e*.

15.6. Anularea integralelor şi reguli de selecţie

Integralele de forma:

$$I = \int f_1 f_2 f_3 d\tau \qquad (2)$$

sunt frecvente şi în mecanica cuantică şi este important de ştiut când sunt în mod necesar zero. Pentru ca integrala să fie nenulă este necesar ca produsul $f_1f_2f_3$ să conţină A_1. Pentru a testa aceasta, se înmulţesc caracterele celor trei funcţii în acelaşi mod ca în regulile prezentate mai sus.

Exemplul 15.6. *Condiţiile în care o integrală trebuie să fie zero* (2)

Integrala $\int (3d_{z^2})x(3d_{xy})d\tau$ se anulează într-o moleculă C_{2v}?

Metoda. Trebuie să folosim tabelul de caractere pentru grupul C_{2v} (tabelul 15.3) şi caracterele reprezentărilor ireductibile conţinute de $3z^2–r^2$ (forma orbitalului d_{z^2}), x şi xy; se poate utiliza apoi procedeul stabilit mai sus (cu o linie în plus pentru înmulţire). Notăm că $3z^2–r^2=2z^2-x^2-y^2$.

Rezolvare. Se construieşte tabelul următor:

	E	C_2	σ_v	σ'_v	
$f_3=d_{xy}$	1	1	–1	–1	A_2
$f_2=x$	1	–1	1	–1	B_1
$f_1=d_{z^2}$	1	1	1	1	A_1
$f_1f_2f_3$	1	–1	–1	1	

Caracterele sunt acelea ale lui B_2. Prin urmare, integrala este în mod necesar zero.

Comentariu. În cazuri mai complicate, poate fi necesară folosirea expresiei date în prima *Justificare* din §15.5, pentru a preciza dacă se pot exprima caracterele obținute în ultima linie a procedeului ca o sumă care include caracterele reprezentării ireductibile total simetrice A_1.

Exercițiul E15.6. Integrala $\int(2p_x)(2p_y)(2p_z)d\tau$ se anulează obligatoriu într-o înconjurare octaedrică? [Nu, ea îl conține pe A_1]

În capitolele 16 și 17 se va arăta că intensitatea unei linii spectrale provenite dintr-o tranziție moleculară între o stare inițială cu funcția de undă ψ_i și o stare finală a funcției de undă ψ_f depinde de momenul de dipol (electric) al tranziției, μ. Componenta z a acestui vector se definește prin:

$$\mu_z = -e\int \psi_f^* z \psi_i d\tau \qquad (3)$$

unde $-e$ este sarcina electronului. Stabilirea condițiilor ca această mărime (și componentele x și y) să fie zero echivalează cu specificarea **regulilor de selecție** pentru tranziție, adică a regulilor care specifică tranzițiile permise. Momentul de tranziție are forma integralei din ec. 2 astfel că, odată cunoscute speciile de simetrie ale stărilor, se poate folosi teoria grupurilor pentru a stabili care tranziții au momentul de dipol al tranziției zero și, prin urmare, sunt interzise.

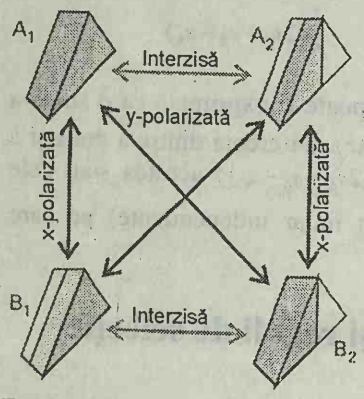


Fig. 15.29. Polarizări ale tranziției permise într-o moleculă C_{2v}. Zonele haşurate indică structura orbitalilor de speciile de simetrie specificate.

Ca exemplu, să analizăm dacă un electron dintr-un orbital a_1 din H_2O (care aparține la C_{2v}) poate efectua o tranziție de dipol electric pe un orbital b_1 (Fig. 15.29). Trebuie să examinăm toate cele trei componente ale dipolului tranziției și se ia f_2 din ec. 2 pe rând drept x, y și z. Pe baza tabelului de caractere C_{2v} se arată că aceste componente se transformă ca B_1, B_2 și A_1, respectiv. Cele trei calcule operează astfel:

	componenta x				componenta y				componenta z				
	E	C_2	σ_v	σ_v'	E	C_2	σ_v	σ_v'	E	C_2	σ_v	σ_v'	
f_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_1
f_2	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	
f_3	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	B_1
$f_1f_2f_3$	1	1	1	1	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	
	A_1				A_2				B_1				

Numai primul produs (cu f_2=x) conține A_1, deci numai componenta x a dipolului tranziției poate fi nenulă. Prin urmare, se conchide că sunt permise tranzițiile de dipol electric $a_1 \leftrightarrow b_1$. Se poate stabili în continuare că radiația emisă (sau absorbită) este x-polarizată, iar vectorul câmpului său electric este orientat în direcția x, întrucât acea formă de radiație cuplează cu componenta x a unui dipol al tranziției.

Exemplul 15.7. *Deducerea unei reguli de selecție*

Tranziția $p_x \leftrightarrow p_y$ este permisă într-o moleculă tetraedrică?

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Metoda. Trebuie să stabilim dacă produsul $p_y q p_x$, cu $q=x,y$ sau z conţine pe A_1, folosind tabelul de caractere T_d.

Rezolvare. Procedeul operează astfel:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	
$f_1(p_x)$	3	0	−1	−1	1	T_2
$f_2(q)$	3	0	−1	−1	1	T_2
$f_3(p_y)$	3	0	−1	−1	1	T_2
$f_1f_2f_3$	27	0	−1	−1	1	

A_1 există (o dată) în acest set de caractere şi deci, $p_x \leftrightarrow p_y$ este permisă.

Comentariu. O analiză mai detaliată (folosind reprezentanţii matricii în loc de caractere) arată că numai $q=z$ dă o integrală nenulă şi deci tranziţia este z-polarizată. Adică, radiaţia electromagnetică implicată în tranziţie are vectorul său electric orientat în direcţia z.

Exerciţiul E15.7. Care sunt tranziţiile permise şi polarizaţiile lor pentru un electron b_1 dintr-o moleculă C_{4v}? $[b_1 \rightarrow b_1(z);\ b_1 \rightarrow e(x,y)]$

Capitolele următoare vor prezenta mai multe exemple de folosire sistematică a simetriei pe baza tehnicilor teoriei grupurilor, care simplifică în mare măsură analiza structurii moleculare şi a spectrelor.

Tabel 15.4.a Definiţiile termenilor din teoria grupurilor

Termen	Semnificaţie
Operaţie de simetrie	O acţiune care lasă un obiect asemănător cu el însuşi
Element de simetrie	Un punct, linie sau plan faţă de care se realizează o operaţie de simetrie
Grup punctual	Un grup al operaţiilor de simetrie care lasă neschimbat un punct
Ordin	Numărul de operaţii de simetrie dintr-un grup
Bază	Un set de funcţii sau obiecte la care se aplică o operaţie de simetrie
Reprezentantul matricii	O matrice care, aplicată la o bază, reproduce efectul unei operaţii de simetrie asupra acelei baze.
Reprezentarea matricii	Un set de matrici care se înmulţesc asemănător cu toate elementele grupului
Caracter	Suma elementelor diagonale ale unui reprezentant al matricii
Reprezentare reductibilă	O reprezentare matricială care poate fi redată în formă diagonalizată prin formarea unei combinaaţii liniare a funcţiilor bazei
Reprezentare ireductibilă	O reprezentare matricială care nu poate fi redată în formă diagonalizată, prin formarea unei combinaţii liniare a funcţiilor bazei
Specie de simetrie	Notaţie pentru o reprezentare ireductibilă cu un set specific de caractere

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel de caractere	Tabel cuprinzând caracterele corespunzătoare fiecărei operaţii de simetrie şi fiecărei specii de simetrie din reprezentările ireductibile ale unui grup
Operator de proiecţie	Un operator care, aplicat unei baze, generează o combinaţie liniară de funcţii care acţionează ca o bază pentru o reprezentare ireductibilă a unei specii de simetrie date

Tabelul 15.4.b Notaţii

Simbol	Semnificaţie
A,B	Notaţii pentru reprezentări ireductibile unidimensionale
C_n	Rotaţie de ordinul n, axă de simetrie de ordinul n, numele grupului
D	Reprezentantul matricii
d	Diedru
E	Operaţia de identitate
E	Notaţie petru reprezentări ireductibile bidimensionale
h	Orizontal
i	Operaţia de inversiune, centru de inversiune
S_n	Rotaţie improprie de ordinul n (sau rotaţie-reflexie), axă improprie de rotaţie de ordinul n (sau axă de rotaţie-reflexie)
Γ	Notaţie generală pentru specii de simetrie
v	Vertical
χ	Caracterul unei operaţii
σ	Plan de reflectare, oglindire

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Semnificaţia **operaţiilor de simetrie** şi a **elementelor de simetrie** corespunzătoare (§15.1).
2. **Clasificarea** moleculelor în **grupuri punctuale** conform elementelor de simetrie pe care le posedă (§15.2).
3. Identificarea **moleculelor polare** şi a **moleculelor chirale** din grupurile lor punctuale (§15.3).
4. **Caracterul** operaţiilor de simetrie şi informaţiile conţinute în **tabelele de caractere** (§15.4).
5. Folosirea unui tabel de caractere pentru a identifica **speciile de simetrie** ale unui orbital şi ale unei combinaţii liniare de orbitali (§15.5).
6. Folosirea tabelelor de caractere pentru a stabili dacă o integrală este în mod necesar zero (§15.5).
7. Folosirea tabelelor de caractere pentru a preciza dacă orbitalii au acoperire zero (§15.5).
8. Construirea **combinaţiilor liniare adaptate la simetrie** ale orbitalilor atomici pentru alcătuirea orbitalilor moleculari (§15.5).
9. Deducerea **regulilor de selecţie** din tabelele de caractere (15.6).
10. Termenii introduşi în acest capitol sunt sistematizaţi în tabelul 15.4.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

16 SPECTROSCOPIE 1 SPECTRE DE ROTAŢIE ŞI VIBRAŢIE

Trăsături generale ale spectroscopiei
16.1. Tehnici experimentale
16.2. Intensitatea liniilor spectrale
16.3. Lăţimea liniilor

Spectre de rotaţie pură
16.4. Nivele de energie de rotaţie
16.5. Tranziţii de rotaţie
16.6. Spectre Raman de rotaţie
16.7. Statistică nucleară şi stările de rotaţie

Vibraţii ale moleculelor diatomice
16.8. Vibraţii moleculare
16.9. Reguli de selecţie
16.10. Anarmonicitatea
16.11. Spectre de rotaţie - vibraţie
16.12. Spectre Raman de vibraţie ale moleculelor diatomice

Vibraţii ale moleculelor poliatomice
16.13. Moduri normale
16.14. Spectre de vibraţie ale moleculelor poliatomice
16.15. Spectre Raman de vibraţie ale moleculelor poliatomice

Verificarea cunoştinţelor

Spectroscopia furnizează o bogăţie de informaţii detaliate asupra identităţii structurii şi nivelelor de energie ale speciilor. Unele trăsături sunt comune tuturor măsurătorilor spectroscopice, iar partea introductivă a capitolului examinează schema generală a unui spectrometru şi tipurile de măsurători care se efectuează. O trăsătură importantă a spectrelor este intensitatea tranziţiilor. Vom întâlni proprietăţi moleculare, ca populaţii şi momente de tranziţie, care determină intensităţile.

Strategia generală pe care o vom adopta în acest capitol este stabilirea expresiilor pentru nivelele de energie ale moleculelor, apoi aplicarea regulilor de selecţie şi a considerentelor asupra populaţiilor pentru a deduce forma spectrului. Se vor considera, mai întâi, nivelele de energie de rotaţie şi se va arăta că se pot obţine expresii simple pentru valorile lor, prin transpunerea unor caracteristici mecanic-cuantice în expresiile clasice pentru energia corpurilor în rotaţie. Aceste expresii se folosesc apoi pentru interpretarea spectrelor pe baza rigidităţii şi dimensiunilor moleculare. Un aspect important al moleculelor în rotaţie este că nu toate moleculele pot ocupa toate stările rotaţionale: se va aduce dovada experimentală pentru această restricţie şi se va explica prin spinul nuclear.

Vom considera apoi nivelele de energie de vibraţie ale moleculelor diatomice şi se va arăta că se pot folosi proprietăţile oscilatorului armonic dezvoltat în capitolul 12. Deşi aproximaţia armonică este destul de bună, măsurători precise şi pe molecule înalt excitate impun luarea în considerare a anarmonicităţii. Se va arăta modul în care se ţine seama de aceasta precum şi folosirea spectrelor de vibraţie pentru deducerea energiilor de disociere ale moleculelor. Când se va trece la moleculele poliatomice, se va constata că vibraţiile lor pot fi discutate ca şi cum ar fi alcătuite dintr-un set de oscilatori armonici independenţi; astfel, se poate folosi aceeaşi aproximaţie ca în cazul moleculelor diatomice. Cu toate acestea, proprietăţile de simetrie ale modurilor complexe de vibraţie ale moleculelor poliatomice pot fi folosite pentru a preciza care moduri de vibraţie pot fi studiate spectroscopic şi, în acest scop, se va face apel la cunoştinţele din capitolul 15.

În cadrul capitolului, vom descrie spectroscopia de absorbţie, în care fotonii sunt absorbiţi şi spectroscopia Raman, în care fotonii se ciocnesc de molecule şi se împrăştie cu o energie diferită. Nivelele de energie examinate prin aceste două tehnici sunt aceleaşi, dar se observă tranziţii diferite şi deci se pot obţine informaţii diferite.

Originea liniilor spectrale din spectroscopia moleculară este emisia sau absorbţia unui foton, când variază energia unei molecule. Diferenţa faţă de spectroscopia atomică este aceea că energia unei molecule poate varia nu numai ca urmare a tranziţiilor electronice, ci şi pentru că molecula suferă schimbări în starea de rotaţie şi vibraţie. Prin urmare, spectrele moleculare sunt mai complexe decât spectrele atomice. Ele conţin însă şi informaţii referitoare la mai multe proprietăţi, iar analiza lor conduce la valori ale tăriei legăturilor, lungimii şi unghiurilor dintre ele. Ele oferă, de asemenea, o cale pentru determinarea unei serii de proprietăţi moleculare, în special, dimensiuni moleculare, forma şi momentele de dipol.

Se pot observa spectre de rotaţie pură (în care variază numai starea de rotaţie a unei molecule), dar spectrele de vibraţie ale probelor gazoase au caracteristici care provin din tranziţiile de rotaţie care însoţesc tranziţiile de vibraţie. Similar, spectrele electronice (Capitolul 17) prezintă trăsături care provin din tranziţiile simultane de rotaţie şi vibraţie. Modul cel mai simplu de abordare a acestor situaţii complexe este tratarea pe rând a fiecărui tip de tranziţie şi, apoi, analizarea modului în care variaţiile lor simultane afectează înfăţişarea spectrului.

TRĂSĂTURILE GENERALE ALE SPECTROSCOPIEI

Toate tipurile de spectre au unele trăsături comune şi pe acestea le vom examina mai întâi.

16.1. Tehnici experimentale

În **spectroscopia de emisie** o moleculă suferă o tranziţie de la o stare cu energie mare E_1 spre o stare cu energia inferioară E_2 şi emite excesul de energie sub forma unui foton. În **spectroscopia de absorbţie**, absorbţia netă[1] a radiaţiei incidente, aproape monocromatice, este înregistrată pe măsură ce este variată pe un domeniu de frecvenţe. Energia $h\nu$ a fotonului emis sau absorbit şi, prin urmare, frecvenţa ν a radiaţiei emise sau absorbite este dată de condiţia de frecvenţă a lui Bohr:

$$h\nu = E_1 - E_2 \qquad (1)$$

Această relaţie se exprimă adesea prin **lungimea de undă în vid** λ, unde:

[1] Spunem absorbţie netă, întrucât va deveni evident că, atunci când o probă este iradiată, sunt stimulate atât absorbţia, cât şi emisia la o frecvenţă dată, iar detectorul măsoară diferenţa, adică absorbţia netă.

BCU IAŞI / CENTRALA

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \tag{2a}$$

sau **numărul de undă în vid**, $\tilde{\nu}$:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \tag{2b}$$

$\tilde{\nu}$ se exprimă aproape întotdeauna în centimentri reciproci (cm^{-1}). Fig. 16.1 prezintă sintetic frecvenţele, lungimile de undă şi numerele de undă ale diferitelor regiuni spectrale din spectrul electromagnetic.

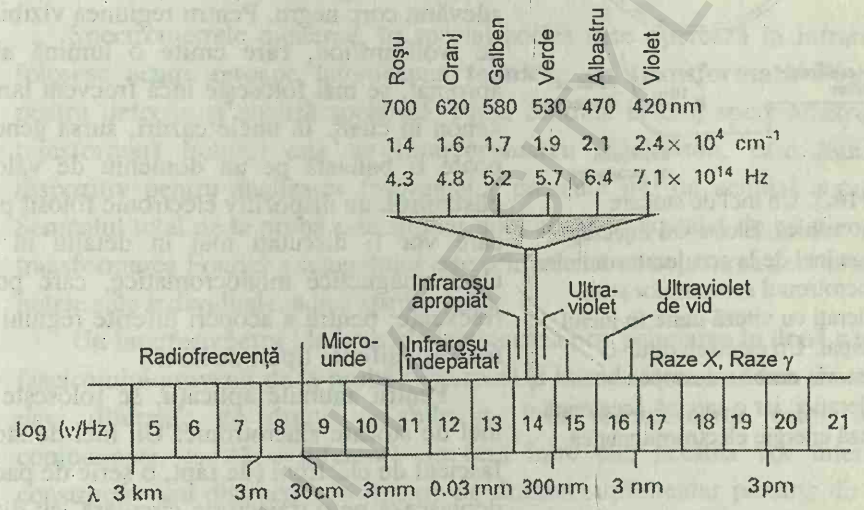


Fig. 16.1. Spectrul electromagnetic şi clasificarea regiunilor spectrale .

Spectroscopia de absorbţie şi de emisie dau aceleaşi informaţii asupra distanţei dintre nivelele de energie, dar, în general, considerente de ordin practic determină care tehnică este folosită. În practică, spectroscopia de emisie, dacă se mai utilizează, se foloseşte numai pentru spectroscopie în vizibil şi ultraviolet; spectroscopia de absorbţie este mult mai larg folosită şi ne vom concentra asupra sa. De asemenea, spectrele de absorbţie sunt mai uşor de interpretat decât spectrele de emisie.

Toate spectrometrele de absorbţie constau dintr-o sursă de radiaţie, o celulă pentru probă şi un detector (Fig. 16.2). Caracteristicile fiecărui component depind de regiunea spectrului electromagnetic considerat. Majoritatea spectrometrelor includ şi un monocromator, adică şi un dispozitiv pentru realizarea radiaţiei monocromatice (de o singură frecvenţă).

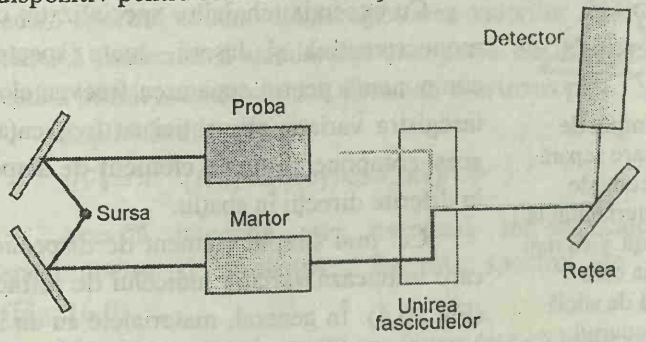


Fig. 16.2. Schema unui spectrometru de absorbţie tipic. Razele trec alternativ prin celulele de referinţă şi de probă, iar detectorul este astfel sincronizat încât să poată determina absorbţia relativă.

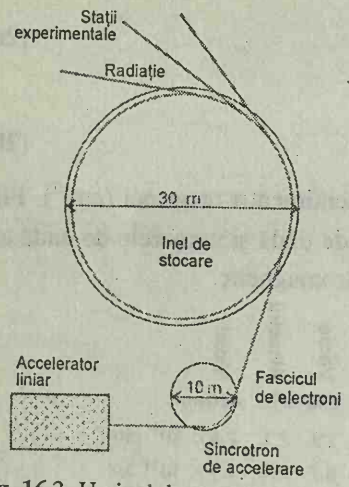


Fig. 16.3. Un inel de stocare sincrotronică. Electronii injectaţi într-un inel de la acceleratorul liniar şi sincrotronul servomotor sunt accelerati cu viteză mare în inelul principal. Un electron dintr-o traiectorie curbă este supus acceleraţiei, iar o sarcină accelerată radiază energie electromagnetică.

Surse de radiaţii

Sursele produc în general radiaţii situate într-un domeniu de frecvenţe. Pentru infraroşu îndepărtat, sursa este un arc de mercur în interiorul unui manşon de cuarţ, cea mai mare parte a radiaţiei fiind generată de cuarţul înroşit. În infraroşu apropiat se foloseşte un **filament Nernst.** Acest dispozitiv constă dintr-un filament ceramic încălzit, conţinând oxizi ai pământurilor rare, care emit radiaţii foarte asemănătoare cu acelea ale unui adevărat corp negru. Pentru regiunea vizibil a spectrului se foloseşte o lampă de wolfram/iod, care emite o lumină albă intensă. Pentru ultravioletul apropiat, se mai foloseşte încă frecvent lampa cu descărcare în deuteriu sau xenon în cuarţ. În unele cazuri, sursa generează radiaţie monocromatică ce poate fi baleiată pe un domeniu de valori. Un astfel de dispozitiv este **clistronul,** un dispozitiv electronic folosit pentru a genera microunde. Laserii care vor fi discutaţi mai în detaliu în capitolul 17, generează radiaţii electromagnetice monocromatice, care pot fi reglate pe un domeniu de frecvenţe; pentru a acoperi diferite regiuni ale spectrului electromagnetic se folosesc diferite tipuri de laseri.

Pentru anumite aplicaţii, se foloseşte **radiaţia sincrotronică** dintr-un inel de stocare sincrotronic. Un inel de stocare sincrotronic constă dintr-un fascicul de electroni (de fapt, o serie de pachete apropiate de electroni) ce se deplasează pe o traiectorie circulară, cu diametrul de câţiva metri. Sarcinile accelerate emit radiaţie electromagnetică şi, în timp ce electronii, care se deplasează circular, sunt accelerati continuu de forţele care-i constrâng să-şi urmeze traiectoria, ei generează radiaţia (Fig.16.3.). Radiaţia sincrotronică cuprinde un domeniu larg de frecvenţe, mergând până la ultraviolet îndepărtat, inclusiv. Cu excepţia regiunii de microunde, ea este mult mai intensă decât radiaţia care poate fi obţinută prin majoritatea surselor convenţionale. Dezavantajul sursei constă în faptul că este prea mare şi scumpă pentru a fi folosită la scară de laborator, fiind în esenţă o facilitate la scară naţională.

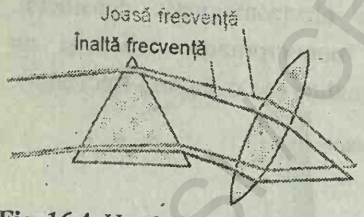


Fig. 16.4. Un element simplu de dispersie este o prismă care separă frecvenţele pe baza indicelui de refracţie mai mare al materialului la radiaţia de înaltă frecvenţă. Cea mai scurtă lungime de undă la care poate fi folosită o prismă de sticlă este de cca. 400 nm, iar cuarţul poate fi folosit până la 180 nm.

Elemente de dispersie

Cu excepţia tehnicilor specializate, care folosesc radiaţia de microunde monocromatică şi laserii, toate spectrometrele de absorbţie includ o componentă pentru separarea frecvenţelor radiaţiei, astfel încât să se poată înregistra variaţia absorbţiei cu frecvenţa. În spectrometrele convenţionale, acest component este un **element de dispersie,** care separă diferite frecvenţe în diferite direcţii în spaţiu.

Cel mai simplu element de dispersie este o prismă de sticlă sau cuarţ care utilizează variaţia indicelui de refracţie cu frecvenţa radiaţiei incidente (Fig.16.4). În general, materialele au un indice de refracţie mai mare pentru radiaţia de înaltă frecvenţă decât pentru aceea de joasă frecvenţă la trecerea printr-o prismă. Problemele absorbţiei prin prismă pot fi evitate prin înlocuirea ei cu o **reţea de difracţie.** O reţea de difracţie constă dintr-o placă

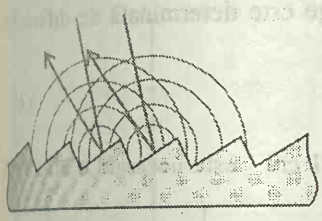


Fig. 16.5. O reţea de difracţie este crestată aşa cum se arată aici pentru a amplifica intensitatea radiaţiei difractate în fiecare direcţie. O reţea de difracţie funcţionează pe principiul interferenţei între undele reflectate de reţea, aşa cum se indică schematic prin fronturile de undă sferice. Undele de pe diferite faţete interferă unele cu altele, iar direcţia frontului de undă rezultant depinde de lungimea de undă a radiaţiei.

de sticlă sau ceramică în care s-au tăiat şanţuri fine, separate la 1000 nm (comparabil cu lungimea de undă a luminii vizibile) şi acoperită cu un strat reflectant din aluminiu. Reţeaua produce interferenţa între undele reflectate la suprafaţă şi are loc interferenţa constructivă la anumite unghiuri care depind de frecvenţa radiaţiei folosite. Printr-o anumită formă a şanţurilor (Fig. 16.5), se poate intensifica modelul de interferenţă.

Tehnici cu transformată Fourier

Spectrometrele moderne, în special acelea care operează în infraroşu, folosesc acum aproape întotdeauna **tehnicile cu transformată Fourier** pentru detecţie şi analiză spectrală. Piesa centrală a unui spectrometru cu transformată Fourier este un **interferometru Michelson**, care este un dispozitiv pentru analizarea frecvenţelor prezente într-un semnal compus. Semnalul total de la probă este similar unui acord interpretat de un pian, iar transformarea Fourier a semnalului este echivalentă cu separarea acordului în notele sale individuale, adică spectrul său.

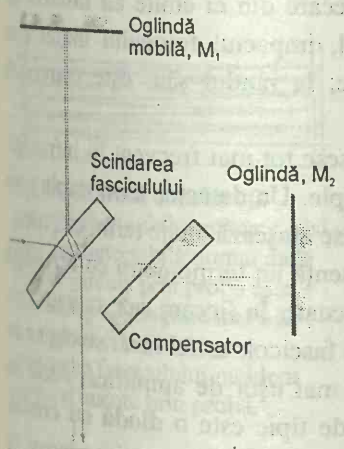


Fig. 16.6. Un interferometru Michelson. Elementul de scindare a fasciculului împarte fasciculul incident în două fascicule cu o diferenţă de drum care depinde de poziţia oglinzii M_1. Compensatorul asigură ca ambele fascicule să treacă prin aceeaşi grosime de material.

Un interferometru Michelson funcţionează prin scindarea în două părţi a fasciculului provenit de la probă (Fig.16.6) şi introducerea într-una din ele a unei diferenţe de drum variabile p. Prin recombinarea celor două componente, există o diferenţă de fază între ele; acestea vor interfera constructiv sau distructiv, în funcţie de drumul suplimentar parcurs de una din ele. Semnalul detectat oscilează când cele două componente sunt sau nu, alternativ, în fază la variaţia diferenţei de drum (Fig. 16.7). Dacă radiaţia are numărul de undă $\tilde{\nu}$, semnalul detectat variază cu p astfel:

$$I(p) = I(\tilde{\nu})(1+\cos 2\pi\tilde{\nu}p)$$

prin urmare, interferometrul converteşte prezenţa unei componente particulare a semnalului într-o variaţie de intensitate a radiaţiei care atinge detectorul. Un semnal real constă dintr-o radiaţie care cuprinde un număr mare de frecvenţe, iar intensitatea totală la detector este suma tuturor intensităţilor lor oscilante (Fig. 16.8):

$$I(p) = \int_0^\infty I(\tilde{\nu})(1+\cos 2\pi\tilde{\nu}p)\mathrm{d}\tilde{\nu} \qquad (3a)$$

Problema este de a găsi $I(\tilde{\nu})$, variaţia intensităţii cu numărul de undă, adică spectrul căutat, din înregistrarea valorilor $I(p)$. Această etapă este o tehnică matematică standard şi este etapa de "transformare Fourier" de la care a primit numele această formă de spectroscopie.

Explicitând:

$$I(\tilde{\nu}) = 4\int_0^\infty \{I(p) - \tfrac{1}{2}I(0)\}\cos(2\pi\tilde{\nu}p)\mathrm{d}p \qquad (3b)$$

Această integrală este introdusă într-un calculator interfaţat la spectrometru şi rezultatul $I(\tilde{\nu})$ este spectrul de absorbţie al probei (Fig. 16.9).

Marele avantaj al acestui procedeu este că toată radiaţia emisă de sursă este înregistrată continuu, spre deosebire de celelalte spectrometre în care monocromatorul înlătură cea mai mare parte a radiaţiei generate. Ca urmare,

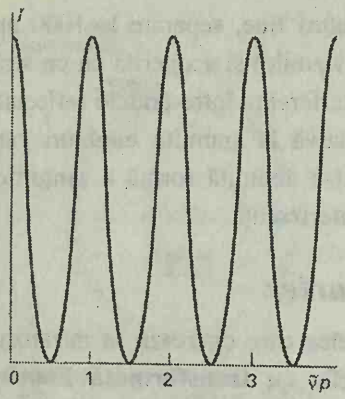


Fig. 16.7. O interferogramă obţinută când se modifică lungimea p în interferometrul indicat în Fig. 16.6. În radiaţie este prezentă numai o componentă de o singură frecvenţă.

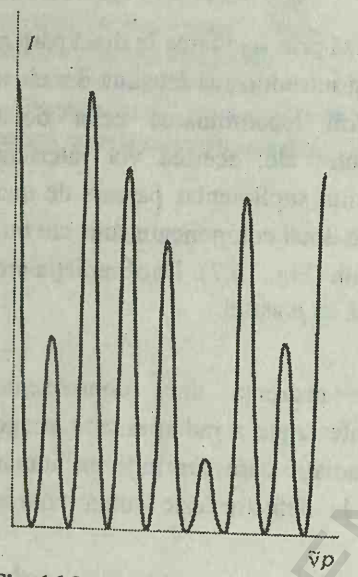


Fig. 16.8. O interferogramă obţinută când în radiaţie sunt prezente mai multe frecvenţe.

spectrometrele Fourier au o sensibilitate mai mare decât spectrometrele convenţionale. Rezoluţia pe care o pot atinge este determinată de diferenţa maximă de drum a interferometrului:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2p_{max}} \qquad (4)$$

Astfel, pentru a realiza o rezoluţie de 0,1 cm^{-1} este necesară o diferenţă de drum de 5 cm.

Detectori

A treia componentă a unui spectrometru este **detectorul** - dispozitivul care converteşte radiaţia incidentă într-un curent electric pentru prelucrarea şi înregistrarea adecvată a semnalului. Dispozitivele semiconductoare sensibile la radiaţii, ca **dispozitivul cu sarcină cuplată**, deţin un rol tot mai important în spectrometru. În regiunea optică şi ultravioletă este frecvent folosit un **fotomultiplicator**. În acest dispozitiv, fiecare foton incident smulge un electron dintr-o suprafaţă fotosensibilă; electronul este accelerat de o diferenţă de potenţial şi emite o ploaie de electroni acolo unde loveşte un ecran. Aceşti electroni sunt acceleraţi şi fiecare din ei emite alt fascicol de electroni, la impactul cu alt ecran. Astfel, impactul fotonului iniţial este convertit într-o cascadă de electroni, care, la rândul său, este convertită într-un curent într-un circuit exterior.

Deşi detectorii semiconductori se folosesc tot mai frecvent în infraroşu, se mai folosesc încă pe scară largă termocuple. Un detector termocuplu tipic constă dintr-o folie de aur înnegrită, la care se ataşează aliaje termoelectrice.

Un **bolometru cu termistor** este în esenţă un termometru cu rezistenţă format dintr-un amestec de oxizi depus pe cuarţ. În fiecare caz, radiaţia este modulată de un obturator, care se roteşte în fascicol, astfel încât se obţine un semnal alternativ de la detector (care este mai uşor de amplificat decât un semnal constant). Un detector de microunde tipic este o **diodă cu cristal** care constă dintr-un capăt de volfram în contact cu un semiconductor ca germaniu, siliciu sau arseniură de galiu.

Proba

Rezoluţia cea mai bună se obţine când proba este în fază gazoasă şi la presiune mică, astfel încât ciocnirile dintre molecule sunt rare. Probele gazoase sunt esenţiale pentru spectroscopia de rotaţie (microunde), pentru că numai aşa moleculele se pot roti liber. Pentru a realiza absorbţie suficientă, lungimea drumului în probele gazoase trebuie să fie foarte mare, de ordinul metrilor; drumuri parcurse lungi se realizează prin trecerea repetată a fasciculului înte două oglinzi paralele, situate la fiecare capăt al cavităţii probei (Fig. 16.10).

Domeniul cel mai folosit pentru spectroscopia în infraroşu este de la 4000 la 625 cm^{-1}. Sticla obişnuită şi cuarţul absorb pe aproape tot acest domeniu, de aceea trebuie folosite ca ferestre alte materiale. Astfel, proba de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

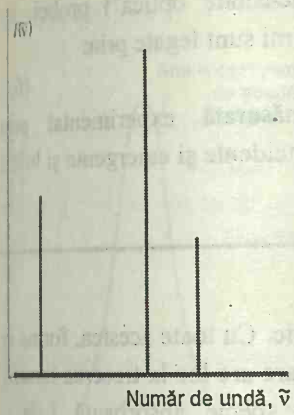


Fig. 16.9. Cele trei componente ale frecvenţei şi intensităţile lor, care explică înfăţişarea interferogramei din Fig. 16.8. Acest spectru este transformata Fourier a interferogramei şi reprezintă descrierea frecvenţelor care intervin.

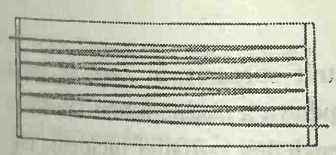


Fig. 16.10. Dacă o moleculă absoarbe foarte slab, se poate găsi o absorbţie detectabilă numai dacă drumul parcurs prin probă este foarte lung. O lungime mare de drum poate fi realizată prin reflectarea fasciculului incident înapoi şi înainte prin probă.

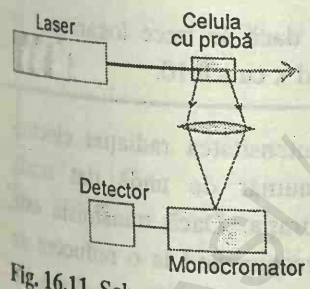


Fig. 16.11. Schema adoptată în spectroscopia Raman cu laser. Radiaţia împrăştiată este înregistrată la un unghi drept faţă de radiaţia incidentă.

obicei este un lichid menţinut între două ferestre de clorură de sodiu (transparentă până la 625 cm^{-1}) sau bromură de potasiu (transparentă pînă la 400 cm^{-1}). Alte moduri de preparare a probei constau în includerea într-o pastă cu "Nujol" - o ceară parafinică - sau presarea într-o pastilă cu pudră de bromură de potasiu.

Spectroscopia Raman

În **spectroscopia Raman**, se studiază nivelele de energie ale moleculelor prin examinarea frecvenţelor prezente în radiaţia împrăştiată de molecule. Într-un experiment tipic, un fascicul incident monocromatic, de obicei din regiunea vizibil a spectrului, se trece prin probă şi se înregistrează radiaţia împrăştiată perpendicular pe fascicul (Fig. 16.11). Circa 1 din 10^7 din fotonii incidenţi se ciocnesc cu moleculele, cedează o parte din energia proprie şi rămân cu o energie mai joasă. Aceşti fotoni împrăştiaţi constituie **radiaţia Stokes** de frecvenţă inferioară din probă. Alţi fotoni incidenţi pot prelua energie de la molecule (dacă sunt deja excitate) şi sunt împrăştiaţi ca radiaţie anti-Stokes de frecvenţă mai mare. Deplasările de frecvenţă ale radiaţiei împrăştiate faţă de radiaţia incidentă sunt destul de mici şi, pentru a fi observate, radiaţia incidentă trebuie să fie practic monocromatică. Pe de altă parte, radiaţia împrăştiată este de intensitate mică şi de aceea sunt necesare fascicule incidente foarte intense. Laserii sunt ideali în ambele privinţe şi au înlocuit complet arcul în vapori de mercur folosit iniţial. Detectarea se face cu un fotomultiplicator. Avantajul spectroscopiei Raman faţă de spectroscopia în infraroşu este că radiaţia poate fi în întregime din domeniul vizibil şi, deci, sunt evitate complicaţiile provenite din necesitatea alegerii unui domeniu pentru celulele de probă transparente în infraroşu.

16.2. Intensitatea liniilor spectrale

S-a găsit că intensitatea absorbţiei de către o probă variază cu lungimea l a probei, conform legii **Beer-Lambert**:

$$\log\frac{I}{I_0} = -\varepsilon[J]l \qquad (5)$$

unde I_0 este intensitatea radiaţiei incidente (la o anumită lungime de undă), I este intensitatea după trecerea printr-o probă de lungime l şi [J] este concentraţia molară a speciilor absorbante J. Mărimea ε se numeşte **coeficient molar de absorbţie** (denumirea iniţială de "coeficient de extincţie" este încă larg folosită). Coeficientul molar de absorbţie depinde de frecvenţa radiaţiei incidente şi are valoarea maximă acolo unde absorbţia este cea mai intensă. Dimensiunile sale sunt 1/(concentraţie×lungime) şi se exprimă convenţional[2] în L mol^{-1} cm^{-1}. Produsul adimensional $A=\varepsilon[J]l$ se

[2] Unităţi alternative sunt cm^2mol^{-1} (sau cm^2 $mmol^{-1}$, cu 1L mol^{-1} cm^{-1}=1 cm^2 $mmol^{-1}$). Această schimbare de unităţi subliniază faptul că ε este o secţiune transversală molară pentru

numeşte **absorbanţa** (anterior se numea "densitate optică") probei, iar raportul I/I_0 este **trasmisia** T. Aceste două mărimi sunt legate prin:

$$\log T = -A \tag{6}$$

Prin urmare, absorbanţa poate fi măsurată experimental prin determinarea raportului intensităţilor radiaţiei incidente şi emergente şi luând logaritmul.

JUSTIFICARE

Legea Beer-Lambert este un rezultat empiric. Cu toate acestea, forma ei se explică simplu. Reducerea în intensitate dI care are loc la trecerea luminii printr-un strat de grosime dl ce conţine o specie absorbantă J la o concentraţie molară [J] este proporţională cu grosimea stratului, concentraţia şi intensitatea radiaţiei incidente I (întrucât viteza de absorbţie este proporţională cu intensitatea, după cum se vede mai jos). Prin urmare, se poate scrie:

$$dI = -\kappa[J]I\,dl$$

unde k este coeficientul de proporţionalitate sau, echivalent:

$$\frac{dI}{I} = -\kappa[J]\,dl$$

Aceste expresii se aplică la fiecare strat succesiv în care se poate considera că se împarte proba. Prin urmare, pentru a obţine intensitatea care rezultă dintr-o probă de grosime l, când intensitatea radiaţiei incidente este I_0, se însumează toate aceste variaţii succesive:

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\kappa \int_0^l [J]\,dl$$

Pentru o concentraţie uniformă, [J] este independent de poziţie şi expresia se integrează la:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\kappa[J]l$$

Expresia conduce la legea Beer-Lambert dacă se trece logaritmul în baza 10, folosind $\ln(x) = (\ln 10)\times\log x$ şi înlocuind κ cu $\varepsilon \ln 10$.

Legea Beer-Lambert implică faptul că intensitatea radiaţiei electromagnetice transmise printr-o probă la un număr de undă dat scade exponenţial cu grosimea probei şi cu concentraţia. Dacă transmisia este 0,1 pentru un drum cu lungimea de 1 cm (corespunzând la o reducere de 90% în intensitate), atunci ea va fi de $(0,1)^2 = 0,01$ pentru un drum de lungime dublă (corespunzând la o reducere în intensitatea totală de 99%).

Valoarea maximă a coeficientului molar de absorbţie ε_{max} este o indicaţie a intensităţii unei tranziţii. Totuşi, benzile de absorbţie în general se întind pe un domeniu de numere de undă şi considerarea coeficientului de

absorbţie şi, cu cât este mai mare secţiunea de absorbţie a moleculei, cu atât atenuarea intensităţii fasciculului este mai mare.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

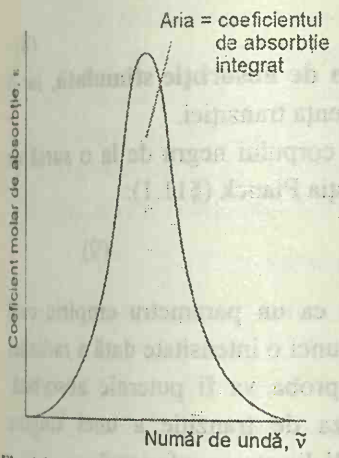


Fig. 16.12. Intensitatea unei tranziţii este aria de sub curba coeficientului molar de absorbţie în funcţie de numărul de undă al radiaţiei incidente.

absorbţie la un singur număr de undă nu ar putea să dea o indicaţie asupra intensităţii unei tranziţii. **Coeficientul de absorbţie integrat** $\mathcal{A}$ este suma coeficienţilor de absorbţie pe întreaga bandă (Fig. 16.12) şi corespunde ariei de sub banda de absorbţie:

$$\mathcal{A} = \int \varepsilon(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} \qquad (7)$$

Pentru linii cu lăţimi similare, coeficienţii de absorbţie integraţi sunt proporţionali cu înălţimea liniilor.

Intensitatea absorbţiei

O privire asupra spectrelor (fie ele de emisie, absorbţie sau Raman) ilustrate în acest capitol şi în următoarele arată că liniile lor au diferite intensităţi. Se va arăta, de asemenea, că unele linii care s-ar putea aşteptta nu apar de loc. Pentru a explica aceste trăsături, trebuie să analizăm modul în care intensitatea liniilor spectrale depinde de populaţia stărilor moleculare şi de tăria interacţiunilor moleculelor cu câmpul electromagnetic. Einstein a studiat problema vitezelor de tranziţie între două stări în prezenţa unui câmp electromagnetic şi a identificat un proces pentru absorbţie şi două procese pentru emisie.

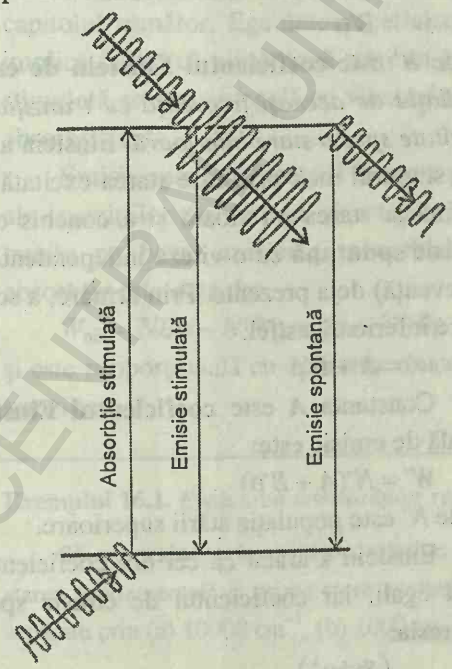


Fig. 16.13. Procesele care explică absorbţia şi emisia radiaţiei şi atingerea echilibrului termic. Starea excitată se poate întoarce la starea inferioară atât spontan, cât şi printr-un proces stimulat de o radiaţie deja prezentă la frecvenţa tranziţiei.

Procesul de **absorbţie stimulată** este tranziţia de la o stare cu energie joasă spre una cu energie mai mare, realizată prin oscilaţiile câmpului electromagnetic la frecvenţa tranziţiei. Cu cât câmpul electromagnetic este mai intens (radiaţia incidentă este mai intensă), cu atât viteza cu care sunt induse tranziţiile este mai mare (Fig. 16.13) şi deci absorbţia de către probă este mai intensă. (Acest efect a fost folosit în *Justificarea* legii Beer-

Lambert.) Einstein a scris viteza de tranziţie[3] w de la starea inferioară în starea superioară ca:

$$w = B\rho \tag{8}$$

Constanta B este **coeficientul Einstein de absorbţie stimulată**, iar ρ este densitatea de energie a radiaţiei la frecvenţa tranziţiei.

Dacă molecula este expusă la radiaţia corpului negru de la o sursă cu temperatura T, atunci ρ va fi dată de distribuţia Planck (§11.1):

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \times \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{9}$$

Pentru un timp dat, se poate trata B ca un parametru empiric care caracterizează tranziţia: dacă B este mare, atunci o intensitate dată a radiaţiei incidente va induce puternic tranziţii, iar proba va fi puternic absorbită. **Viteza totală de absorbţie** W este viteza de tranziţie a unei singure molecule înmulţită cu numărul de molecule N din starea inferioară:

$$W = Nw \tag{10}$$

Einstein a considerat că radiaţia mai este capabilă să inducă şi procesul în care o moleculă din starea superioară să sufere o tranziţie spre starea inferioară şi, deci, să genereze un foton de frecvenţă ν. Astfel, el a scris viteza acestei **emisii stimulate** ca:

$$w' = B'\rho \tag{11}$$

unde B' este **coeficientul Einstein de emisie stimulată**. Notăm că *numai radiaţia de aceeaşi frecvenţă cu tranziţia poate stimula trecerea unei stări excitate spre o stare inferioară*. Einstein a înţeles însă că emisia stimulată nu era singurul mod prin care starea excitată ar putea să genereze radiaţie şi să revină la starea inferioară şi a conchis că o stare excitată ar putea suferi **emisie spontană** cu o viteză independentă de intensitatea radiaţiei (de orice frecvenţă) deja prezente. Prin urmare, a scris viteza totală de tranziţie către o stare inferioară astfel:

$$w' = A + B'\rho \tag{12a}$$

Constanta A este **coeficientul Einstein de emisie spontană**. Viteza totală de emisie este:

$$W' = N'(A + B'\rho) \tag{12b}$$

unde N' este populaţia stării superioare.

Einstein a arătat că cei doi coeficienţi de emisie şi absorbţie stimulată sunt egali, iar coeficientul de emisie spontană este legat de aceştia prin expresia:

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\right) \times B \tag{13}$$

JUSTIFICARE

La echilibru termic, vitezele de absorbţie şi emisie sunt egale şi, deci:

[3] În particular, w este viteza de variaţie a probabilităţii de a găsi molecula în starea superioară: $w = dP/dt$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$NB\rho = N'(A + B'\rho)$$

Această expresie se rearanjează la:

$$\rho = \frac{N'A}{NB - N'B'} = \left(\frac{A}{B}\right) \times \frac{1}{\left(\frac{N}{N'}\right) - \left(\frac{B'}{B}\right)} = \left(\frac{A}{B}\right) \times \frac{1}{e^{h\nu/kT} - \left(\frac{B'}{B}\right)}$$

S-a folosit expresia Boltzmann (vezi *Introducerea*) pentru raportul populaţiilor stărilor cu energiile E şi E' în ultima etapă:

$$\frac{N'}{N} = e^{-h\nu/kT} \qquad \text{unde} \quad h\nu = E' - E$$

Acest rezultat are aceeaşi formă ca distribuţia Planck (ec. 9), care descrie densitatea de radiaţie la echilibru termic. Într-adevăr, dacă se compară cele două expresii ale lui ρ, se poate conchide că:

$$B' = B$$

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\right) \times B$$

ca în ec. 13.

Creşterea ponderii emisiei spontane cu creşterea frecvenţei este o concluzie foarte importantă, aşa cum se va constata la folosirea laserilor, în capitolul următor. Egalitatea coeficienţilor de emisie şi absorbţie stimulată implică faptul că, dacă două stări au populaţii egale, atunci viteza de emisie stimulată este exact egală cu viteza de absorbţie stimulată şi atunci nu există absorbţie netă.

Emisia spontană poate fi în mare parte neglijată la frecvenţe relativ mici ale tranziţiilor de vibraţie şi rotaţie, iar intensităţile acestor tranziţii pot fi tratate pe baza emisiei şi absorbţiei stimulate. Atunci, viteza netă de absorbţie este dată de:

$$W_{net} = NB\rho - N'B'\rho = (N - N')B\rho \qquad (14)$$

şi este proporţională cu diferenţa de populaţie a celor două stări implicate în tranziţie.

Exemplul 16.1. *Evaluarea intensităţilor relative ale tranziţiilor*

Să se evalueze intensităţile relative la 25°C ale absorbţiilor care provin din starea fundamentală şi prima stare excitată, dacă sunt implicate nivelele de energie separate prin (a) 10000 cm^{-1}, (b) 1000 cm^{-1} şi (c) 1,0 cm^{-1}.

Metoda. Intensităţile sunt proporţionale cu diferenţa de populaţii dintre cele două stări, care este dată de formula lui Boltzmann.

Rezolvare. La 25°C, kT/hc = 207 cm^{-1} şi, deci, raporturile populaţiilor sunt:

(a) $e^{-10000/207} = e^{-48} = 14{,}4 \times 10^{-21}$

(b) $e^{-1000/207} = e^{-4{,}8} = 0{,}0082$

(c) $e^{-1{,}0/207} = e^{-0{,}0048} = 0{,}99$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comentariu. Întrucât populaţia stării superioare este neglijabilă în (a) şi (b), singura absorbţie semnificativă provine de la starea inferioară. În plus, în aceste două cazuri, emisia stimulată de la starea superioară este, de asemenea, neglijabilă şi trebuie să considerăm numai absorbţia stimulată de la starea fundamentală când se atribuie intensitatea netă a absorbţiei. Cu toate acestea, pentru (c) nu se mai poate trage nici o concluzie. Întrucât stările adiacente sunt aproape la fel populate, tranziţiile pot proveni cu intensitate semnificativă de la mai multe stări, iar emisia stimulată de la stările superioare aduce o contribuţie semnificativă la intensitatea netă a absorbţiei.

Exerciţiul E16.1. Să se repete analiza pentru temperatura de 1500 K.

[Ca mai sus; populaţiile stărilor superioare sunt semnificative pentru (b) şi (c)]

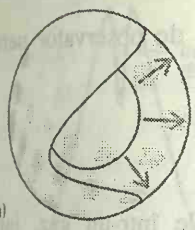
Din ec. 14 rezultă că atâta timp cât intensităţile intrinseci ale tranziţiilor sunt aceleaşi, intensităţile relative a două linii ce corespund la tranziţii care provin din două stări diferite ar trebui să fie proporţionale cu populaţiile relative ale celor două stări inţiale. Întrucât prima stare excitată electronic a unei molecule este de regulă cu cca. 10^4 cm^{-1} deasupra stării fundamentale, ea nu este populată la temperatura camerei (vezi exemplul 16.1). Prin urmare, un spectru de absorbţie electronic se datoreşte în întregime tranziţiilor care provin din starea electronică fundamentală. Nivelele de energie de vibraţie sunt separate prin cca. 500 până la 4000 cm^{-1} şi deci în mod normal tranziţiile principale sunt de asemenea acelea din starea fundamentală de vibraţie, iar emisia stimulată aduce o contribuţie neglijabilă la absorbţia netă. Prin contrast, nivelele de energie de rotaţie sunt separate numai cu 1 până la 10^2 cm^{-1} şi multe stări de rotaţie au loc de la un domeniu larg de stări iniţiale, nu numai cea mai joasă, iar emisia stimulată de la stările superioare ocupate este importantă.

Adesea, se prepară molecule în stări excitate de viaţă scurtă ca urmare a unor reacţii chimice, descărcări electrice sau fotolize. În aceste cazuri, pot exista populaţii destul de diferite de acelea întâlnite la echilibrul termic. Spectrele rezultate, dacă pot fi înregistrate suficient de rapid, pot atunci proveni din tranziţii de la toate nivelele populate.

Reguli de selecţie şi momente de tranziţie

Am întâlnit conceptul de "regulă de selecţie" în §13.3, ca o regulă care determină dacă o tranziţie este interzisă sau permisă. Regulile de selecţie se aplică şi spectrelor moleculare, iar forma lor depinde de tipul de tranziţie. Ideea clasică fundamentală este că, pentru ca o moleculă să poată interacţiona cu câmpul electromagnetic şi să absoarbă sau să producă un foton de frecvenţă ν, ea trebuie să posede, cel puţin temporar, un dipol care să oscileze la acea frecvenţă. Pentru spectrele de absorbţie şi emisie, acest dipol temporar este exprimat mecanic-cuantic prin **momentul de dipol al tranziţiei**, iar pentru o tranziţie între stări cu funcţiile de undă ψ_i şi ψ_f este definit astfel:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



(a)

(b)

Fig. 16.14. (a) Când un electron $1s$ devine electron $2s$, are loc o migrare sferică de sarcină. Nu există un moment de dipol asociat cu această migrare de sarcină: această tranziţie este interzisă de dipolul electric. (b) În contrast, când un electron $1s$ devine electron $1p$, există un dipol asociat cu migrarea de sarcină; această tranziţie este permisă. (Există efecte subtile care provin din semnul funcţiei de undă şi care conferă migrării de sarcină un caracter dipolar, neredat însă în această diagramă.)

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i \, d\tau \tag{15}$$

unde μ este operatorul momentului de dipol electric. Mărimea dipolului tranziţiei poate fi privită ca o măsură a redistribuirii sarcinilor care însoţeşte o tranziţie: o tranziţie va fi activă (şi generează sau absoarbe puternic fotoni) numai dacă redistribuirea de sarcină care o însoţeşte este dipolară (Fig. 16.14).

Coeficientul de absorbţie (sau emisie) stimulată şi, prin urmare, intensitatea tranziţiei este proporţională cu pătratul momentului de dipol al tranziţiei, iar o analiză detaliată conduce la:

$$B = \frac{|\mu_{fi}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \tag{16}$$

astfel că numai dacă momentul de tranziţie este nenul, tranziţia contribuie la spectru. Se vede că pentru identificarea regulilor de selecţie, trebuie să stabilim condiţile pentru care $\mu_{fi} \neq 0$.

O **regulă de selecţie generală** indică trăsăturile generale pe care o moleculă trebuie să le posede pentru a avea un spectru de un anumit fel. De exemplu, se va arăta că un moment de dipol al unei tranziţii de rotaţie (momentul de tranziţie care însoţeşte variaţia stării de rotaţie a unei molecule) este zero dacă molecula nu are un dipol electric permanent. Această regulă şi altele similare pentru alte tipuri de tranziţie vor fi explicate în secţiunile speciale ale capitolului.

Un studiu detaliat al momentului de tranziţie conduce la **reguli de selecţie specifice**, care exprimă tranziţiile permise prin variaţii ale numerelor cuantice. Am întâlnit deja exemple de reguli de selecţie specifice când s-au discutat spectrele atomice (§13.3) ca, de exemplu, regula $\Delta l = \pm 1$ pentru numărul cuantic al momentului unghiular.

Regulile de selecţie specifice pot fi adesea interpretate prin variaţia momentului unghiular, dacă un foton (cu momentul său unghiular de spin intrinsec $s = 1$) intră într-o moleculă sau o părăseşte şi vor fi discutate de îndată ce se stabilesc numerele cuantice necesare pentru a descrie rotaţia şi vibraţia.

16.3. Lăţimea liniilor

Liniile spectrale nu sunt infinit de înguste şi o serie de efecte contribuie la lăţimea lor observată.

Lărgirea Doppler

Un proces important de lărgire în probele gazoase este **efectul Doppler**, în care frecvenţa radiaţiei se modifică în timp ce sursa se deplasează faţă de observator. Dacă o sursă care emite radiaţie electromagnetică cu frecvenţa ν se îndepărtează cu viteza v, observatorul detectează radiaţia de frecvenţă:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{v}{c}}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

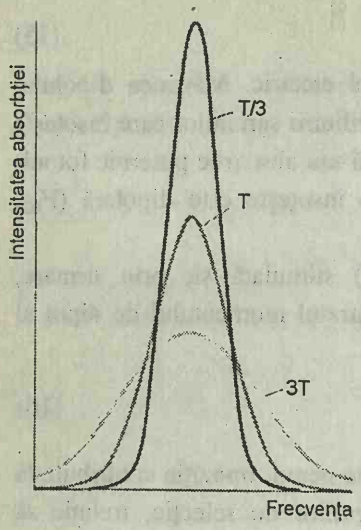


Fig. 16.15. Forma unei linii spectrale lărgite Doppler reflectă distribuţia Maxwell a vitezelor în probă, la temperatura experimentului. Se observă că linia se lărgeşte la creşterea temperaturii.

unde c este viteza luminii. O sursă care se apropie de observator pare să emită radiaţia cu frecvenţa:

$$\nu' = \frac{\nu}{1-\frac{\upsilon}{c}}$$

Moleculele ating viteze mari în toate direcţiile într-un gaz, iar un observator staţionar înregistrează un domeniu de frecvenţe deplasate Doppler corespunzător. Unele molecule se apropie de observator, altele se îndepărtează; unele se deplasează mai rapid, altele lent. "Linia" spectrală detectată este profilul absorbţiei sau emisiei provenit din toate deplasările Doppler rezultate. Profilul reflectă distribuţia Maxwell a vitezelor moleculare paralel cu linia de observare (vezi §1.3), care este o curbă-clopot gaussiană (de forma e^{-x^2}). Forma liniei Doppler este, deci, tot o curbă gaussiană (Fig. 16.15), iar calculul arată că, pentru temperatura T şi m - masa unei molecule, lăţimea liniei la semiînălţime este:

$$\delta\nu = \frac{2\nu}{c}\left(\frac{2kT\ln 2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (17a)$$

Exprimat în lungimi de undă:

$$\delta\lambda = \frac{2\lambda}{c}\left(\frac{2kT\ln 2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (17b)$$

De exemplu, pentru N_2 la temperatura camerei ($T \approx 300$ K), se obţine:

$$\frac{\delta\nu}{\nu} \approx 2{,}3\times 10^{-6}$$

Pentru o tranziţie cu numărul de undă de 1 cm^{-1} (corespunzând frecvenţei de 30 GHz), lăţimea liniei este de ordinul a 70 kHz.

Lărgirea Doppler creşte cu temperatura, întrucât moleculele prezintă un domeniu mai larg de viteze. Prin urmare, pentru a obţine spectre cu linii cât mai înguste, este preferabil să se lucreze cu probe de gaz la rece.

Spectroscopia Lamb-dip

O nouă cale de eliminare a lărgirii Doppler a devenit posibilă odată cu introducerea laserilor, cu monocromaticitatea lor extrem de ridicată şi tehnicile de control precis al frecvenţei. Localizarea precisă a frecvenţelor de absorbţie în acest mod se numeşte **spectroscopie Lamb-dip**, numită astfel după descoperitorul ei, W. Lamb.

Când fasciculul monocromatic intens, cu o frecvenţă uşor mai mare decât aceea a maximului de absorbţie, trece printr-o probă de gaz, radiaţia este absorbită numai de moleculele care se depărtează de sursă cu o anumită viteză. Dacă fasciculul este apoi reflectat înapoi prin probă, se absoarbe din nou radiaţie, dar de această dată de către molelculele care se depărtează de oglindă cu exact aceeaşi viteză. Prin urmare, detectorul va observa o absorbţie dublă. Dacă radiaţia incidentă corespunde chiar maximului de absorbţie, numai moleculele care se deplasează perpendicular pe direcţia

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

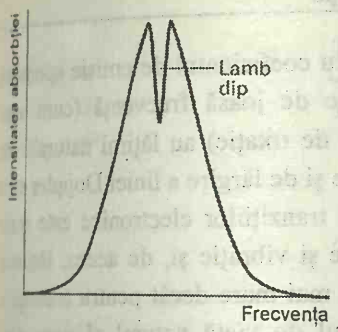


Fig. 16.16. O adâncire Lamb. Originea sa este explicată în text. Spectroscopia Lamb-dip permite precizarea foarte exactă a poziţiei centrului liniilor de absorbţie ale probelor în fază gazoasă, chiar dacă există lărgire Doppler.

fasciculului (şi, prin urmare, nu au deplasare Doppler) absorb la prima trecere şi aceleaşi molecule absorb şi din fasciculul reflectat. Întrucât o parte din aceste molecule au fost excitate la prima trecere, la a doua trecere sunt disponibile mai puţine molecule pentru absorbţia luminii şi, deci, se observă o absorbţie mai puţin intensă (Fig. 16.16). Această reducere de intensitate apare ca o adâncitură, **Lamb dip** (adâncitură Lamb) în curba de absorbţie, iar poziţia ei permite o localizare foarte precisă a frecvenţei tranziţiei.

Lărgirea datorată timpului de viaţă

S-a observat că liniile spectrale ale probelor în fază gazoasă nu sunt infinit de înguste, chiar dacă a fost eliminată lărgirea Doppler, fie lucrând la temperaturi scăzute sau cu spectroscopie Lamb-dip. Acelaşi lucru este valabil şi pentru probele în faze condensate şi în soluţii. Această lărgire reziduală poate fi datorată unor proprietăţi specifice ale mecanicii cuantice. Astfel, prin rezolvarea ecuaţiei Schrödinger pentru un sistem care variază în timp, s-a constatat că este imposibil să se specifice cu exactitate nivelele de energie. Dacă, în medie, un sistem există într-o stare un timp τ, timpul de viaţă al stării, atunci nivelele sale de energie se estompează pe o întindere de ordinul δE, unde:

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \qquad (18a)$$

Ecuaţia 18a provine din principiul de incertitudine al lui Heisenberg (ec. 11.25) şi, deşi legătura este îndepărtată, această **lărgire datorată timpului de viaţă** se numeşte adesea "lărgire de incertitudine". Exprimând numerele de undă prin $\delta E = hc\delta\tilde{\nu}$ şi folosind valorile constantelor fundamentale, se obţine forma practică a relaţiei:

$$\delta\tilde{\nu} \approx \frac{5{,}31\,\mathrm{cm}^{-1}}{(\tau / ps)} \qquad (18b)$$

Nici o stare excitată nu are un timp de viaţă infinit; prin urmare, toate stările sunt supuse la o lărgire datorată timpului de viaţă şi, cu cât timpul de viaţă al stărilor implicate într-o tranziţie este mai scurt, cu atât liniile spectrale sunt mai largi.

Două procese determină timpul de viaţă finit al stărilor excitate. Procesul predominant pentru tranziţiile de joasă frecvenţă este **dezactivarea prin ciocniri**, care provine din ciocniri între molecule sau cu pereţii containerului. Dacă **timpul de viaţă al ciocnirilor,** timpul mediu dintre ciocniri, este τ_c, atunci lărgirea rezultată prin ciocniri este $\delta E_c \approx \hbar/\tau_c$. Timpul de viaţă al ciocnirilor poate fi prelungit în probele gazoase şi, deci, minimizată lărgirea, dacă se lucrează la presiuni scăzute.

Viteza emisiei spontane nu poate fi modificată. Prin urmare, există o limită naturală a timpului de viaţă al unei stări excitate, iar lărgirea rezultată prin timpul de viaţă este **lăţimea naturală a liniei** tranziţiei. Lăţimea naturală a liniei este o proprietate intrinsecă a tranziţiei şi nu poate fi schimbată prin modificarea condiţiilor. Lăţimile naturale ale liniilor depind

BCU IAŞI / CENTRU

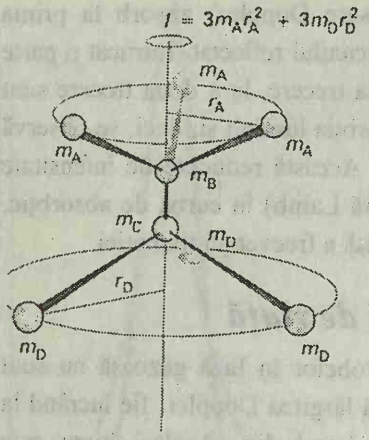


Fig. 16.17. Definiţia momentului de inerţie. În această moleculă există trei atomi identici legaţi de atomul B şi alţi trei atomi identici, dar diferiţi de primii, legaţi de atomul C. În acest exemplu, centrul de masă este situat pe axa C_3 şi se măsoară distanţele perpendiculare pe axa ce trece prin atomii B şi C.

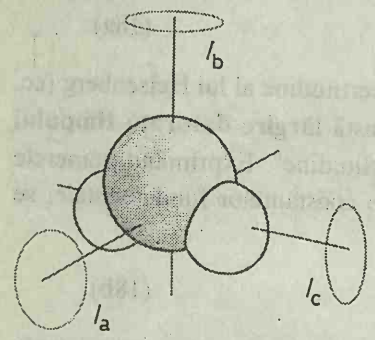
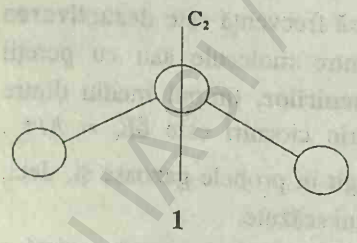


Fig. 16.18. Un rotator asimetric are trei momente de inerţie diferite; toate cele trei axe coincid în centrul de masă al moleculei.



puternic de frecvenţa tranziţiei (ele cresc cu coeficientul de emisie spontană A şi, deci, cu ν^3), astfel încât tranziţiile de joasă frecvenţă (cum sunt tranziţiile de microunde din spectroscopia de rotaţie) au lăţimi naturale ale liniilor foarte mici, iar procesele de ciocnire şi de lărgire a liniei Doppler sunt predominante. Timpul de viaţă natural al tranziţiilor electronice este mult mai scurt decât pentru tranziţiile de rotaţie şi vibraţie şi, de aceea, lăţimea naturală a tranziţiilor electronice este mult mai mare decât pentru tranziţiile de rotaţie şi vibraţie. De exemplu, timpul de viaţă natural al unei stări excitate electronic este de cca. 10^{-8} s (10^4 ps), ceea ce corespunde la o lăţime naturală de cca. 5×10^{-4} cm^{-1} (15 MHz). Timpul de viaţă natural la rotaţie este de cca. 10^3 s, ceea ce corespunde la o lăţime naturală a liniei de numai 5×10^{-15} cm^{-1} (de ordinul 10^4 Hz).

SPECTRE DE ROTAŢIE PURĂ

Metodologia generală pe care o vom adopta pentru tratarea spectrelor moleculare şi a informaţiilor pe care acestea le conţin este de a găsi expresiile pentru nivelele de energie ale moleculelor şi, apoi, de a calcula frecvenţele tranziţiilor prin aplicarea regulilor de selecţie. Se va prevedea apoi forma spectrului, ţinând seama de populaţiile stărilor. În această secţiune, se va ilustra modul de tratare a spectrelor de rotaţie a moleculelor.

Parametrul molecular esenţial de care avem nevoie este **momentul de inerţie** I al moleculei (această proprietate a mai fost întâlnită în §12.6. şi în *Anexa* 5, unde s-a arătat că energia cinetică a unui corp în rotaţie cu viteza unghiulară ω este $\frac{1}{2}I\omega^2$). Momentul de inerţie al unei molecule este definit ca masa fiecărui atom înmulţită cu pătratul distanţei perpendiculare pe axa de rotaţie, care trece prin centrul de masă al moleculei (Fig. 16.17):

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \qquad (19)$$

unde r_i este distanţa atomului faţă de axa de rotaţie. Momentul de inerţie depinde de masa atomilor prezenţi şi de geometria moleculară, astfel că se poate prevedea (şi, mai târziu, se va vedea explicit) că spectroscopia de rotaţie va da informaţii asupra lungimii legăturilor şi unghiurilor dintre ele. În general, proprietăţile de rotaţie ale oricărei molecule pot fi exprimate prin momentele de inerţie în jurul celor trei axe perpendiculare din moleculă (Fig. 16.18). Convenţia este de a nota momentele de inerţie I_a, I_b, I_c cu $I_c \geq I_b \geq I_a$. Pentru molecule liniare, momentul de inerţie în jurul axei internucleare este zero. În tabelul 16.1 sunt prezentate expresiile explicite pentru momentele de inerţie ale unor molecule simetrice.

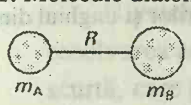
Exemplul 16.2. *Calcularea momentului de inerţie al unei molecule*

Să se calculeze momentul de inerţie al unei molecule de H_2O în jurul axei sale de ordinul doi (bisectoarea unghiului HOH, 1).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

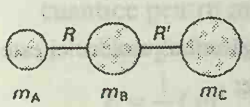
Tabelul 16.1. Momente de inerţie[†]

1. Molecule diatomice

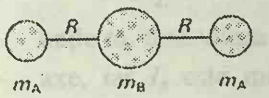


$$I = \frac{m_A m_B}{m} R^2 = \mu R^2$$

2. Rotatori liniari

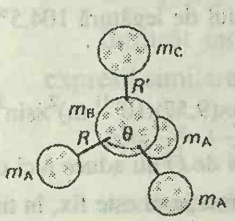


$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$$



$$I = 2m_A R^2$$

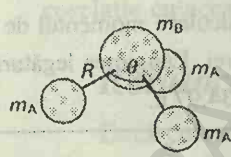
3. Rotatori simetrici



$$I_{||} = 2m_A R^2(1-\cos\theta)$$

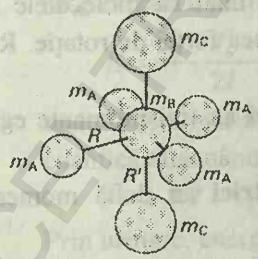
$$I_{\perp} = m_A R^2(1-\cos\theta) + \frac{m_A}{m}(m_B + m_C)R^2(1+2\cos\theta)$$

$$+ \frac{m_C R'}{m}\{(3m_A + m_B)R' + 6m_A R[\tfrac{1}{3}(1+2\cos\theta)]^{\frac{1}{2}}\}$$



$$I_{||} = 2m_A R^2(1-\cos\theta)$$

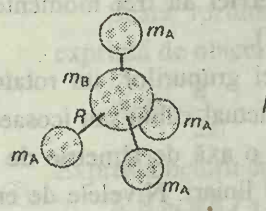
$$I_{\perp} = m_A R^2(1-\cos\theta) + \frac{m_A m_B}{m} R^2(1+2\cos\theta)$$



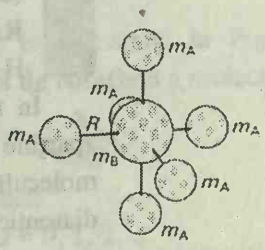
$$I_{||} = 4m_A R^2$$

$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

4. Rotatori sferici



$I = \frac{8}{3} m_A R^2$



$I = 4m_A R^2$

[†] În fiecare caz, m este masa totală a moleculei.

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda. Conform ec. 19, momentul de inerţie este suma maselor înmulţită cu pătratul distanţelor lor la axa de rotaţie. Acestea pot fi exprimate folosind trigonometria, lungimea legăturilor şi unghiul dintre ele.

Rezolvare. Din ec. 19.

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_H r_H^2 + 0 + m_H r_H^2 = 2 m_H r_H^2$$

Dacă unghiul de legătură al moleculei este notat 2ϕ, iar lungimea legăturii este R, trigonometric se obţine:

$$r_H = R \sin\phi$$

Rezultă că:

$$I = 2\, m_H R^2 \sin^2\phi$$

Pentru H_2O, cu unghiul de legătură 104,5°C şi lungimea legăturii 95,7 pm, se obţine:

$$I = 2\times(1{,}67\times10^{-27}\ \text{kg})\times(9{,}57\times10^{-11}\ \text{m})^2\times\sin^2 52{,}3° = 1{,}91\times10^{-47}\ \text{kg m}^2$$

Cometariu. Masa atomului de O nu aduce nici o contribuţie la momentul de inerţie, pentru că în acest mod de rotaţie el este fix, în timp ce atomii de H se rotesc în jurul său.

Exerciţiul E16.2. Să se calculeze momentul de inerţie al unei molecule $CH^{35}Cl_3$ în jurul axei sale de ordinul trei. Lungimea legăturii C–Cl este de 177 pm, iar unghiul HCCl este 107°; $m(^{35}Cl) = 34{,}97$ u. [$4{,}99\times10^{-45}$ kg m^2]

Presupunem mai întâi că moleculele sunt **rotatori rigizi** care nu se deformează sub acţiunea forţei de rotaţie. Rotatorii rigizi pot fi clasificaţi în patru tipuri:

Rotatorii sferici au trei momente egale de inerţie (ex. CH_4, SiH_4 şi SF_6).

Rotatorii simetrici au două momente de inerţie egale (ex. NH_3, CH_3Cl, CH_3CN).

Rotatorii liniari au un moment de inerţie (în jurul axei) egal cu zero (ex. CO_2, HCl, OCS şi HC≡CH).

Rotatorii asimetrici au trei momente de inerţie diferite (ex. H_2O, H_2CO şi CH_3OH).

În termenii teoriei grupurilor, un rotator sferic este o moleculă care aparţine unui grup punctual cubic sau icosaedric; un rotator simetric este o moleculă cu cel puţin o axă de simetrie de ordinul trei. Toate moleculele diatomice sunt rotatori liniari. Nivelele de energie ale rotatorilor asimetrici sunt complicate şi nu vor fi considerate aici.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

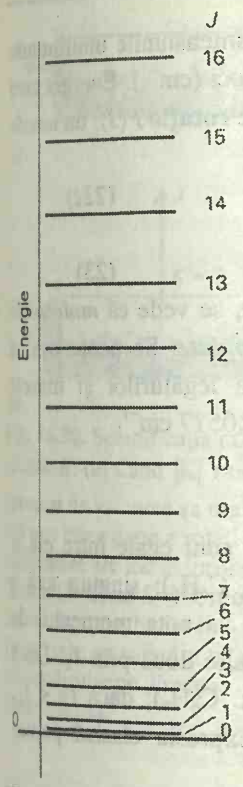


Fig. 16.19. Nivelele de energie de rotaţie ale unui rotator sferic sau liniar. Notăm că distanţa dintre nivele învecinate de energie creşte când J creşte.

16.4. Nivelele de energie de rotaţie

Nivelele de energie de rotaţie ale unui rotator rigid pot fi obţinute prin rezolvarea ecuaţiei Schrödinger corespunzătoare. Există însă o cale mult mai scurtă, care ţine seama de expresia clasică pentru energia unui corp în rotaţie, exprimarea sa prin momentul unghiular şi aplicarea proprietăţilor mecanic cuantice pentru momentul unghiular din ecuaţii.

Energia unui corp în rotaţie în jurul unei axe a este:

$$E = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2$$

unde ω_a este viteza unghiulară (în radiani pe secundă, rad s^{-1}) în jurul acelei axe, iar I_a este momentul de inerţie corespunzător. Un corp liber să se rotească în jurul celor trei axe are o energie:

$$E = \tfrac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \tfrac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \tfrac{1}{2} I_c \omega_c^2$$

Întrucât momentul unghiular clasic în jurul axei a este $J_a = I_a \omega_a$, cu expresii similare pentru celelalte direcţii, rezultă că:

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \qquad (20)$$

Aceasta este ecuaţia de bază. Proprietăţile mecanic-cuantice ale momentului unghiular au fost descrise în §12.7 şi pot fi acum folosite în corelaţie cu această ecuaţie pentru a obţine nivelele de energie de rotaţie.

Rotatori sferici

Dacă cele trei momente de inerţie sunt egale cu o valoare I, ca în CH_4 şi SF_6, expresia clasică pentru energie este:

$$E = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{J^2}{2I}$$

unde J este mărimea momentului unghiular. Se poate găsi imediat expresia cuantică efectuând substituţia:

$$J^2 \rightarrow J(J+1)\hbar^2 \quad \text{cu} \quad J = 0, 1, 2, \ldots$$

Prin urmare, energia unui rotator sferic trebuie să ia valorile:

$$E = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} \quad \text{cu} \quad J = 0, 1, 2, \ldots \qquad (21)$$

Scara rezultată de energie este ilustrată în Fig. 16.19. Energia se exprimă de obicei prin **constanta de rotaţie** B a moleculei, unde:

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I} \qquad \text{deci,} \qquad B = \frac{\hbar}{4\pi cI} \qquad (22a)$$

Expresia pentru energie este, atunci:

$$E = hcBJ(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \qquad (22b)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Constanta de rotaţie definită prin ec. 22a are dimensiunile unui număr de undă[4] şi se exprimă de regulă în centimetri reciproci (cm^{-1}). Energia unei stări de rotaţie se exprimă de obicei prin **termenul de rotaţie** $F(J)$, un număr de undă, prin împărţire cu hc:

$$F(J) = BJ(J+1) \tag{22c}$$

Separarea dintre nivelele adiacente este:

$$F(J) - F(J-1) = 2BJ \tag{23}$$

Întrucât constanta de rotaţie scade când I creşte, se vede că *moleculele mari au nevoie de nivele de energie de rotaţie apropiate*. Se poate evalua mărimea separării considerând CCl_4: din lungimea legăturilor şi masele atomilor se găseşte $I = 4{,}85\times10^{-45}$ kg m^2 şi deci $B = 0{,}0577$ cm^{-1}.

Rotatori simetrici

În rotatorii simetrici, două momente de inerţie sunt egale între ele şi diferite de cel de-al treilea (ca în CH_3Cl, NH_3 şi C_6H_6); singura axă a moleculei este **axa figurii** sale. Pentru aceasta, se va nota momentul de inerţie (în jurul axei figurii) prin $I_{||}$, iar pentru celelalte două prin $I_\perp$. Dacă $I_{||} > I_\perp$, atunci rotatorul este **turtit** (ca o clătită, ex. C_6H_6); dacă $I_{||} < I_\perp$, rotatorul este **alungit** (ca o ţigară, ex. CH_3Cl). Expresia clasică pentru energie devine:

$$E = \frac{J_b^2 + J_c^2}{2I_\perp} + \frac{J_a^2}{2I_{||}}$$

Această expresie poate fi scrisă în funcţie de $J^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$:

$$E = \frac{J^2 - J_a^2}{2I_\perp} + \frac{J_a^2}{2I_{||}} = \frac{J^2}{2I_\perp} + \left(\frac{1}{2I_{||}} - \frac{1}{2I_\perp}\right)J_a^2$$

Se obţine acum expresia cuantică înlocuind J^2 prin $J(J+1)\hbar^2$, unde J este numărul cuantic al momentului unghiular. Conform teoriei cuantice a momentului unghiular (§12.7) componentele momentului unghiular în jurul unei axe au strict valorile $K\hbar$, cu $K = 0, \pm1, \ldots, \pm J$. ($K$ este numărul cuantic folosit pentru a desemna o componentă pe axa figurii; M_J este păstrat pentru o componentă pe axa laboratorului.) În consecinţă, se înlocuieşte şi J_a^2 cu $K^2\hbar^2$. Termenii de rotaţie devin atunci:

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

$$J = 0, 1, 2, \ldots; \qquad K = 0, \pm1, \ldots, \pm J \tag{24a}$$

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{||}} \qquad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_\perp} \tag{24b}$$

Ecuaţia 24a verifică dependenţa aşteptată a nivelelor de energie de cele două momente de inerţie ale moleculei. Când $K = 0$, nu există nici o

[4] Definiţia lui B ca număr de undă este avantajoasă pentru spectrele de vibraţie-rotaţie. Cu toate acestea, pentru spectroscopia de rotaţie pură, este mai uzuală definirea lui B ca o frecvenţă şi exprimarea sa în MHz sau GHz. Definirea corespunzătoare este, atunci, $B = \hbar/4\pi I$, iar energia este $E = hBJ(J+1)$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

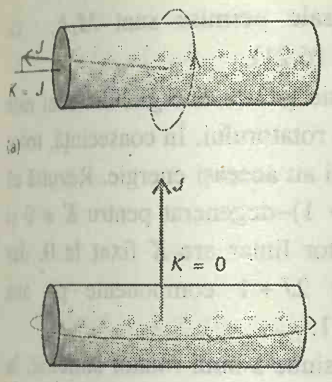


Fig. 16.20. Semnificaţia numărului cuantic K. (a) Când $|K|$ este apropiat de valoarea sa maximă J, cea mai mare parte a rotaţiei moleculare are loc în jurul axei figurii. (b) Când $K = 0$, molecula nu are moment unghiular în jurul axei figurii sale; ea suferă rotaţie perpendicular pe direcţia longitudinală.

componentă a momentului unghiular în jurul axei figurii (Fig. 16.20), iar nivelele de energie depind numai de $I_\perp$. Când $K = \pm J$, aproape întreg momentul unghiular provine din rotaţia în jurul axei figurii, iar nivelele de energie sunt în principal determinate de $I_{||}$. Mai mult, semnul lui K nu afectează energia, întrucât valori opuse ale lui K corespund la sensuri opuse de rotaţie, dar energia nu depinde de sensul de rotaţie.

Exemplul 16.3. *Calcularea nivelelor energiei de rotaţie ale unei molecule*

O moleculă $^{14}NH_3$ este un rotator simetric, cu lungimea legăturilor de 101,2 pm şi unghiul de legătură HNH de 106,7°. Să se calculeze termenii săi de rotaţie.

Metoda. Se începe prin calcularea constantelor de rotaţie A şi B, folosind expresiile pentru momentele de inerţie date în tabelul 16.1. Se foloseşte apoi ec. 24a pentru a găsi termenii de rotaţie.

Rezolvare. Substituind $m_A = 1{,}0078$ u, $m_B = 14{,}0031$ u, $R = 101{,}2$ pm şi $\theta = 106{,}7°$ în a doua dintre expresiile rotatorului simetric din tabelul 16.1, se obţine:

$$I_{||} = 4{,}4128\times10^{-47}\ \text{kg m}^2 \qquad I_\perp = 2{,}8059\times10^{-47}\ \text{kg m}^2$$

Prin urmare, $A = 6{,}344\ \text{cm}^{-1}$ şi $B = 9{,}977\ \text{cm}^{-1}$. Din ec. 24a rezultă că:

$$F(J, K)/\text{cm}^{-1} = 9{,}977\ J(J+1) - 3{,}633\ K^2$$

Comentariu. Pentru $J = 1$, energia necesară ca molecula să se rotească în principal în jurul axei figurii sale ($K = J$) este echivalentă cu 16, 32 cm^{-1}, dar rotaţia în jurul axei perpendiculare ($K = 0$) corespunde la 19,95 cm^{-1}.

Exerciţiul E16.3. Molecula $CH_3{}^{35}Cl$ are o legătură C–Cl de 178 pm lungime, o legătură C–H de 111 pm, iar unghiul HCH este de 110,5°. Să se calculeze nivelele energiei sale de rotaţie. $[F(J, K)/\text{cm}^{-1} = 0{,}444\ J(J+1) + 4{,}58\ K^2]$

Rotatori liniari

Pentru un rotator liniar (ex. CO_2, HCl, C_2H_2), în care nucleele sunt privite ca mase punctiforme, rotaţia are loc numai în jurul unei axe perpendiculare pe linia atomilor, iar momentul unghiular în jurul liniei este zero. Prin urmare, componenta momentului unghiular în jurul axei figurii unui rotator liniar este zero şi deci în ec. 24a se pune $K = 0$. Termenii de rotaţie ai unei molecule liniare sunt, prin urmare:

$$F(J) = BJ(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \tag{25}$$

Degenerări şi efectul Stark

Un rotator simetric are o energie care depinde de J şi K şi fiecare nivel, cu excepţia celui cu $K = 0$, este dublu degenerat, pentru stările cu K şi $-K$ de aceeaşi energie. Cu toate acestea, nu trebuie să uităm că momentul unghiular al moleculei are o componentă pe una din axele laboratorului. Această

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR IBRAIY

componentă este cuantificată şi valorile sale permise sunt $M_J\hbar$, cu $M_J = 0, \pm1, \ldots, \pm J$, în total $2J+1$ valori (Fig. 16.21).

Numărul cuantic M_J nu apare în expresia pentru energie, dar mai este necesar pentru o specificare completă a stării rotatorului. În consecinţă, toate cele $2J + 1$ orientări ale moleculei rotatorului au aceeaşi energie. Rezultă că un nivel al unui rotator simetric este $2(2J + 1)$–degenerat pentru $K \neq 0$ şi $(2J + 1)$–degenerat pentru $K = 0$. Un rotator liniar are K fixat la 0, dar momentul unghiular nu mai poate avea $2J + 1$ componente pe axa laboratorului şi deci degenerarea sa este $2J + 1$.

Un rotator sferic poate fi privit ca o versiune a unui rotator simetric, în care A este egal cu B; numărul cuantic K poate avea oricare din cele $2J + 1$ valori, dar energia este independentă de valoarea aleasă. Prin urmare, aşa cum are o $(2J + 1)$–degenerare provenită din orientarea în spaţiu, rotatorul are şi o $(2J + 1)$–degenerare provenită din orientarea în raport cu o axă aleasă a moleculei. Degenerarea totală a unui rotator sferic cu numărul cuantic J este, prin urmare, $(2J + 1)^2$. Această degenerare creşte foarte rapid: când $J = 10$, de exemplu, există 441 de stări de aceeaşi energie.

Degenerarea asociată cu numărul cuantic M_J (orientarea rotaţiei în spaţiu) este parţial ridicată prin aplicarea unui câmp electric asupra unei molecule polare (ex. HCl sau NH_3), aşa cum se ilustrează în Fig. 16.22. Scindarea stărilor într-un câmp electric se numeşte **efect Stark**. Pentru un rotator liniar în câmp electric $\mathscr{E}$, energia este dată de:

$$E = hcBJ(J+1) + \frac{\mu^2\mathscr{E}^2\{J(J+1) - 3M_J^2\}}{2hcBJ(J+1)(2J-1)(2J+3)} \qquad (26)$$

Detaliile acestei expresii complicate nu sunt importante aici, dar trebuie notat că energia depinde de pătratul momentului de dipol electric permanent μ. Observarea efectului Stark poate fi prin urmare folosită pentru a măsura această proprietate, dar tehnica se limitează la molecule suficient de volatile pentru a fi studiate prin spectroscopie de microunde. Cu toate acestea, întrucât spectrele se pot înregistra pentru probe la presiuni doar de 10 mTorr, chiar şi unele substanţe mai puţin volatile pot fi înregistrate. Clorura de sodiu, de exemplu, poate fi studiată ca molecule diatomice de NaCl la temperaturi ridicate.

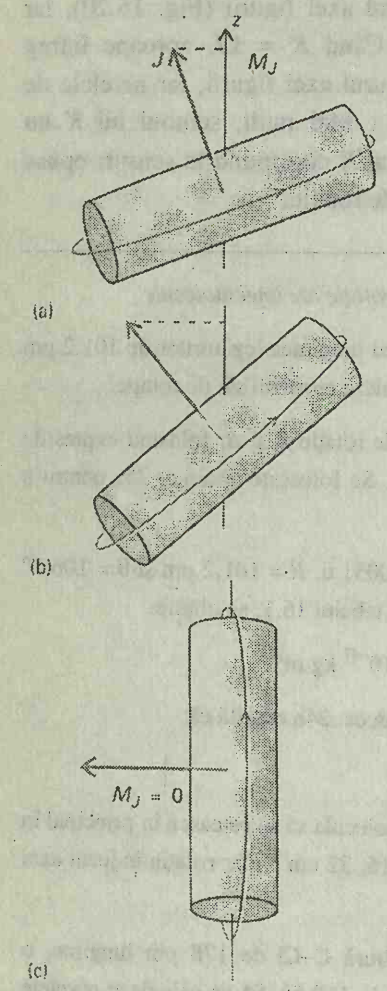


Fig. 16.21. Semnificaţia numărului cuantic M_J. (a) Când M_J este apropiat de valoarea sa maximă J, rotaţia moleculară majoră este în jurul axei laboratorului. (b) O valoare intermediară a lui M_J. (c) Când $M_J = 0$, molecula nu are moment unghiular în jurul axei z. Cele trei diagrame corespund unei stări cu $K = 0$; există diagrame corespunzătoare pentru valori diferite ale lui K, în care momentul unghiular are un unghi diferit faţă de axa figurii moleculei.

Distorsiunea centrifugală

Moleculele au fost tratate până aici ca rotatori rigizi. Cu toate acestea, atomii moleculelor în rotaţie sunt supuşi la forţe centrifuge care tind să deformeze geometria moleculară şi să modifice momentele de inerţie (Fig. 16.23).

Efectul distorsiunii centrifugale asupra unei molecule diatomice este de întindere a legăturii şi deci de creştere a momentului de inerţie. Ca rezultat, distorsiunea centrifugală reduce constanta de rotaţie şi, în consecinţă, nivelele de energie sunt uşor mai apropiate decât prevăd expresiile

rotatorului rigid. Efectul este de obicei luat în considerare mai mult empiric, prin scăderea unui termen din energie şi scriind:

$$F(J) = BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2 \qquad (27)$$

Parametrul D_J este **constanta de distorsiune centrifugală**. Ea este mare când legătura este uşor extensibilă. Constanta de distorsiune centrifugală a unei molecule diatomice este legată de numărul de undă de vibraţie $\tilde{\nu}$ al legăturii (care, după cum se va vedea mai departe, este o măsură a rigidităţii sale) prin relaţia aproximativă:

$$D_J = \frac{4B^3}{\tilde{\nu}^2} \qquad (28)$$

Aici, observarea convergenţei nivelelor de rotaţie pe măsură ce I creşte poate fi interpretată prin rigiditatea (practic, constanta de forţă) legăturii.

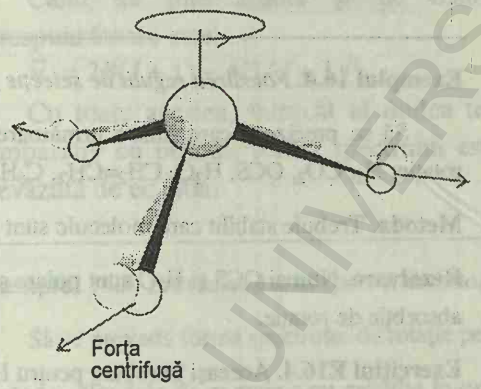


Fig. 16.23. Efectul rotaţiei asupra unei molecule. Forţa centrifugă provenită din rotaţie deformează molecula, mărind unghiurile dintre legături şi alungind uşor legăturile. Efectul este de creştere a momentului de inerţie al moleculei şi deci, de scădere a constantei sale de rotaţie.

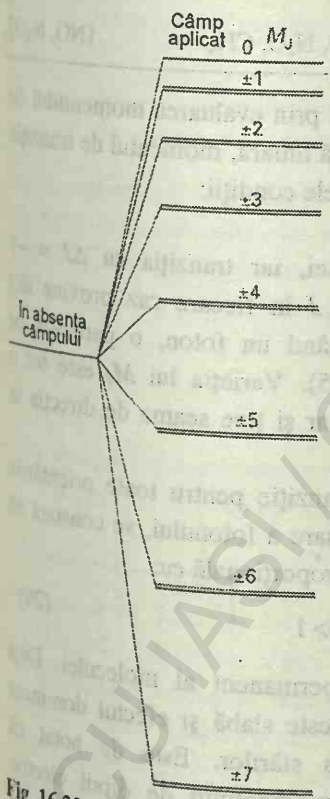


Fig. 16.22. Efectul unui câmp electric asupra nivelelor de energie ale unui rotator liniar polar. Toate nivelele sunt dublu degenerate, exceptând acela cu $M_J = 0$.

16.5. Tranziţii de rotaţie

Valorile tipice ale lui B pentru molecule mici se află în domeniul 0,1 până la 10 cm^{-1} (ex. 0,356 cm^{-1} pentru NF_3 şi 10,59 cm^{-1} pentru HCl), astfel că tranziţiile de rotaţie se situează în regiunea de microunde a spectrului. Tranziţiile sunt detectate prin înregistrarea absorbţiei nete a radiaţiei de microunde, generată fie de un clistron, fie, în aparatele moderne, printr-un oscilator de unde inverse sau o diodă semiconductoare Gunn, adaptate pe un domeniu larg de frecvenţe. Din motive tehnice legate de sistemul de detecţie, este de dorit **modularea** nivelelor de energie (adică variaţia lor într-un sistem oscilator) astfel încât intensitatea absorbţiei şi, prin urmare, semnalul detectat oscilează; este mai uşor de amplificat un semnal alternativ decât unul continuu. Oscilaţia se realizează prin **modulaţia Stark**, în care un câmp electric alternativ (de ordinul 10^5 V m^{-1} şi frecvenţa între 10 şi 100 kHz) se aplică probei pentru a modula energiile stărilor de rotaţie.

Reguli de selecţie pentru rotaţie

S-a remarcat anterior (§16.2) că principala regulă de selecţie pentru observarea unui spectru de rotaţie pură este ca o moleculă să aibă un moment electric de dipol permanent. Adică, *pentru ca o moleculă să dea un spectru de rotaţie pură, ea trebuie să fie polară*. Baza clasică a acestei reguli este că o moleculă polară posedă un dipol fluctuant la rotaţie (Fig. 16.24), în timp ce

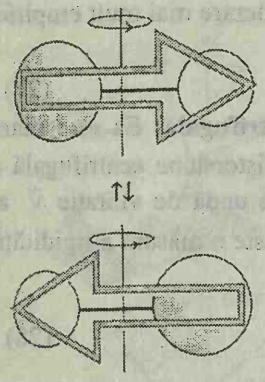


Fig. 16.24. Pentru un observator fix, o moleculă polară în rotaţie apare ca un dipol oscilant care pune în oscilaţie câmpul electromagnetic. Această descriere constituie originea clasică a regulii de selecţie generale pentru tranziţiile de rotaţie.

o moleculă nepolară nu prezintă. Dipolul permanent este ca un mâner cu care molecula pune în oscilaţie câmpul electromagnetic (şi invers la absorbţie). În consecinţă, moleculele diatomice homonucleare şi moleculele liniare ($D_{\infty h}$) simetrice, ca CO_2, sunt inactive la rotaţie. Rotatorii sferici nu pot avea momente de dipol electric până nu devin deformaţi prin rotaţie şi deci sunt tot inactivi, cu excepţia unor cazuri speciale. Un exemplu de rotator sferic care devine suficient de deformat pentru a căpăta un moment de dipol este SiH_4, ce are un moment de dipol de cca. 8,3 μD datorită rotaţiei sale când $J \approx 10$ (în comparaţie cu HCl, care are un moment de dipol permanent de 1,1 D; momentele de dipol moleculare şi unităţile lor sunt discutate în §22.1). Spectrul de rotaţie pură al SiH_4 a fost detectat folosind lungimi mari de drum (10 m) prin probe la presiune ridicată (4 atm).

Exemplul 16.4. *Folosirea regulii de selecţie generale*

Să se precizeze care dintre următoarele molecule au spectre de absorbţie de rotaţie: N_2, CO_2, OCS, H_2O, $CH_2{=}CH_2$, C_6H_6.

Metoda. Trebuie stabilit care molecule sunt polare.

Rezolvare. Numai OCS şi H_2O sunt polare şi deci numai acestea conduc la spectre de absorbţie de rotaţie.

Exerciţiul E16.4. Aceeaşi întrebare pentru H_2, NO, N_2O, CH_4. [NO, N_2O]

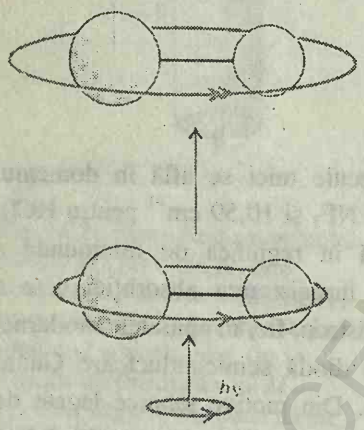


Fig. 16.25. La absorbţia unui foton de către o moleculă, momentul unghiular al sistemului combinat se conservă. Dacă molecula se roteşte în acelaşi sens cu spinul fotonului incident, atunci J creşte cu 1.

Regulile de selecţie specificate se găsesc prin evaluarea momentului de dipol al tranziţiei între stări. Pentru o moleculă liniară, momentul de tranziţie se anulează dacă nu sunt îndeplinite următoarele condiţii:

$$\Delta J = \pm 1 \qquad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

Tranziţia cu $\Delta J = +1$ corespunde absorbţiei, iar tranziţia cu $\Delta J = -1$ corespunde emisiei. Variaţia permisă a lui J în fiecare caz provine din conservarea momentului unghiular atunci când un foton, o particulă cu spinul 1, este emis sau absorbit (Fig. 16.25). Variaţia lui M_J este tot o consecinţă a conservării momentului unghiular şi ţine seama de direcţia în care fotonul pleacă sau intră în moleculă.

După ce se evaluează momentul de tranziţie pentru toate orientările posibile ale moleculei faţă de linia de deplasare a fotonului, se constată că intensitatea totală a tranziţiei $J \leftrightarrow J+1$ este proporţională cu:

$$|\mu_{J+1,J}|^2 = \mu^2 \times \frac{J+1}{2J+1} \rightarrow \frac{1}{2}\mu^2 \quad \text{pentru } J >> 1 \qquad (29)$$

unde μ este momentul de dipol electric permanent al moleculei. Deşi intensitatea liniei variază cu J, dependenţa este slabă şi efectul dominant asupra intensităţilor este dat de populaţia stărilor. Este de notat că intensitatea este proporţională cu pătratul momentului de dipol electric permanent, astfel că moleculele puternic polare conduc la linii de rotaţie mult mai intense decât moleculele mai puţin polare.

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR

Pentru rotatorii simetrici este necesară o regulă de selecţie pentru K. Dacă un rotator simetric are un dipol electric, atunci el trebuie să fie orientat paralel cu axa figurii, ca în NF_3 (vezi Fig. 15.16). O astfel de moleculă nu poate fi accelerată în diferite stări de rotaţie în jurul axei figurii prin absorbţie de radiaţie, deci $\Delta K = 0$ pentru un rotator simetric.

Forma spectrelor de rotaţie

Prin aplicarea acestor reguli de selecţie la expresiile pentru nivelele de energie ale unui rotator rigid, rezultă că numerele de undă ale absorbţiilor $J + 1 \leftarrow J$ permise sunt:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \tag{30a}$$

Când se ţine seama şi de distorsiunea centrifugală, expresia corespunzătoare este:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 \tag{30b}$$

Cu toate acestea, întrucât al doilea termen de obicei este foarte mic comparativ cu primul, forma spectrului este foarte asemănătoare cu aceea prevăzută de ec. 30a.

Exemplul 16.5. *Prevederea unui spectru de rotaţie*

Să se prevadă forma spectrului de rotaţie pentru NH_3.

Metoda. Nivelele de energie s-au calculat în exemplul 16.3. Molecula de NH_3 este un rotator simetric polar şi deci se aplică regulile de selecţie $\Delta J = \pm 1$ şi $\Delta K = 0$. Pentru absorbţie, $\Delta J = +1$ şi se poate folosi ec. 30 a.

Rezolvare. Întrucât B = 9,977 cm^{-1}, se poate deduce următorul tabel pentru tranziţiile $J + 1 \leftarrow J$:

J	0	1	2	3 ...
$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	19,95	39,91	59,86	79,82

Distanţa dintre linii este de 19,95 cm^{-1}.

Exerciţiul E16.5. Aceeaşi problemă pentru $C^{35}ClH_3$ (pentru detalii vezi exerciţiul E16.3). [Distanţa dintre linii este 0,888 cm^{-1}]

Forma spectrului prevăzut de ec. 30a este dată în Fig. 16.26. Trăsătura cea mai importantă este aceea că el este format dintr-o serie de linii cu numerele de undă $2B$, $4B$, $6B$, ... la distanţa $2B$. Intensităţile cresc cu creşterea lui J şi trec printr-un maxim înainte de a se diminua din nou când J devine mare. Din §16.2 ar trebui să reamintim că absorbţia observată este rezultatul net al absorbţiei stimulate mai puţin emisia stimulată, şi că intensitatea fiecărei tranziţii depinde de valoarea lui J. Prin urmare, valoarea lui J corespunzătoare celei mai intense linii nu este exact aceeaşi cu valoarea lui J pentru nivelul cel mai populat. Valoarea lui J pentru nivelul de energie de rotaţie cel mai populat dintr-o moleculă liniară este:

$$J_{max} \approx \left(\frac{kT}{2hcB}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \qquad (31)$$

Pentru o moleculă tipică (ex. OCS, cu B = 0,2 cm^{-1}) la temperatura camerei , $kT \approx 1000\, hcB$ şi deci $J_{max} \approx 20$.

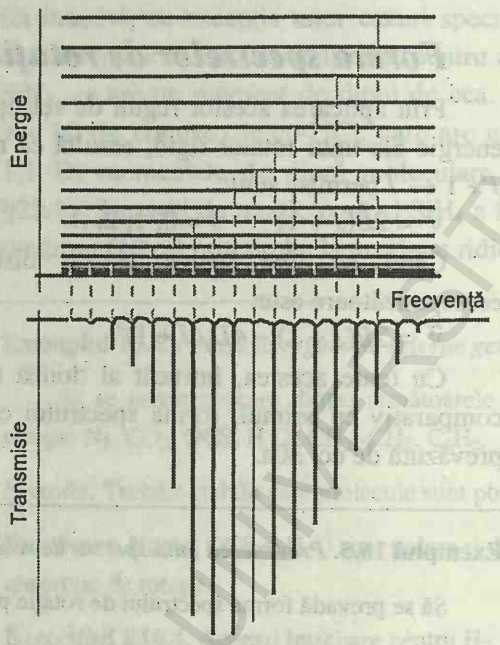


Fig. 16.26. Nivele de energie de rotaţie ale unui rotator liniar, tranziţiile permise de regulile de selecţie $\Delta J = \pm 1$ şi un spectru de absorbţie tipic pentru rotaţia pură. Intensităţile reflectă populaţiile nivelului iniţial în fiecare caz şi tăria momentelor de dipol ale tranziţiilor.

JUSTIFICARE

Există o populaţie maximă întrucât distribuţia Boltzmann scade exponenţial cu creşterea lui J, dar degenerarea nivelelor, adică numărul de stări cu o energie dată, creşte. În particular, populaţia unui nivel de energie de rotaţie J este dată de expresia lui Boltzmann:

$$\frac{N_J}{N} \propto \text{Numărul de stări ale nivelului } J \times e^{-E_J/kT}$$

$$\propto (2J+1)e^{-hcBJ(J+1)/kT}$$

Valoarea lui J corespunzătoare maximului acestei expresii se poate găsi tratând pe J ca pe o variabilă continuă, derivând în raport cu J şi egalând cu zero. Rezultatul este ec. 31.

Măsurarea distanţei dintre linii conduce la valoarea B şi deci la momentul de inerţie perpendicular pe axa figurii moleculei. Întrucât se cunosc masele atomilor, se poate deduce imediat lungimea legăturii unei molecule diatomice. În cazul unei molecule poliatomice însă, ca de exemplu OCS sau NH_3, analiza dă o singură mărime $I_\perp$ şi nu este posibil să se deducă lungimile ambelor legături (în OCS) sau a unghiului de legătură (în NH_3). Această dificultate poate fi depăşită prin folosirea moleculelor substituite izotopic, de ex. ABC şi A'BC; atunci, presupunând că R(A–B) = R(A'–B), pot fi deduse din cele două momente de inerţie atât lungimea legăturii A–B,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cât şi B–C. Un exemplu renumit al acestui procedeu este studiul OCS; calculul efectiv este redat în problema 16.11 (din volumul de *Probleme*). Ipoteza că lungimile legăturilor sunt neschimbate prin substituţie este doar o aproximaţie, dar în majoritatea cazurilor este o bună aproximaţie.

16.6. Spectrele Raman de rotaţie

Regula generală de selecţie pentru tranziţiile Raman de rotaţie este că *molecula trebuie să fie polarizabilă anizotrop*. Să explicăm mai întâi ce înseamnă aceasta.

Deformarea unei molecule într-un câmp electric este determinată de **polarizabilitatea** sa α (ne vom ocupa de polarizabilităţi în §22.1). Mai precis, dacă intensitatea câmpului este $\mathscr{E}$, atunci molecula prezintă un moment de dipol indus:

$$\mu = \alpha\mathscr{E} \qquad (32)$$

suplimentar faţă de orice moment de dipol permanent pe care-l posedă. Se vede că, cu cât polarizabilitatea este mai mare, cu atât mai mare este dipolul indus de un câmp dat. Un atom de Xe, de exemplu, are o polarizabilitate mai mare decât un atom de He, întrucât electronii săi exteriori sunt mai puţin sub influenţa nucleului central mai depărtat şi deci sunt mai uşor de deplasat de un câmp exterior aplicat.

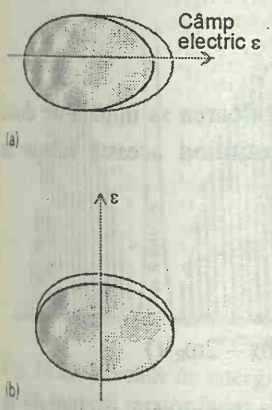


Fig. 16.27. Un câmp electric aplicat unei molecule conduce la deformarea ei şi molecula deformată capătă o contribuţie la momentul său de dipol (chiar dacă iniţial este nepolară). Polarizabilitatea poate fi diferită când câmpul se aplică (a) paralel sau (b) perpendicular pe axa moleculei (sau, în general, în diferite direcţii faţă de moleculă); în acest caz, molecula are o polarizabilitate anizotropă.

Un atom este polarizabil izotrop. Adică, este indusă aceeaşi distorsiune, indiferent de direcţia câmpului aplicat. Polarizabilitatea unui rotator sferic este de asemenea izotropă. Cu toate acestea, rotatorii nesferici au polarizabilităţi care depind de direcţia câmpului şi deci sunt polarizabili anizotrop (Fig. 16.27). Distribuţia electronică în H_2, de exemplu, este mai distorsionată când câmpul se aplică paralel cu legătura, decât când este aplicat perpendicular pe ea şi se scrie $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$.

Toate moleculele liniare şi diatomice (homonucleare sau heteronucleare) au polarizabilităţi anizotrope şi deci sunt active în rotaţia Raman. Această activitate este unul din motivele care conferă importanţă spectroscopiei Raman de rotaţie, întrucât tehnica poate fi folosită pentru studierea multor molecule, inaccesibile pentru spectroscopia de microunde de rotaţie pură. Rotatorii sferici însă, ca CH_4 şi SF_6, sunt inactivi atât în rotaţia Raman, cât şi în spectroscopia de rotaţie de microunde[5].

Regulile de selecţie specifice rotaţiei Raman sunt:

Rotatori liniari: $\Delta J = 0, \pm 2$

Rotatori simetrici: $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$; $\Delta K = 0$

Tranziţiile cu $\Delta J = 0$ nu conduc la o deplasare a frecvenţei fotonilor împrăştiaţi în spectroscopia Raman de rotaţie pură şi contribuie la lumina **împrăştită Rayleigh** nedeplasată.

[5] Inactivitatea rotaţională nu înseamnă că moleculele nu se găsesc niciodată în stări excitate. Ciocnirile moleculare nu trebuie să asculte de astfel de reguli de selecţie restrictive şi deci ciocnirile pot conduce la popularea oricărei stări de rotaţie.

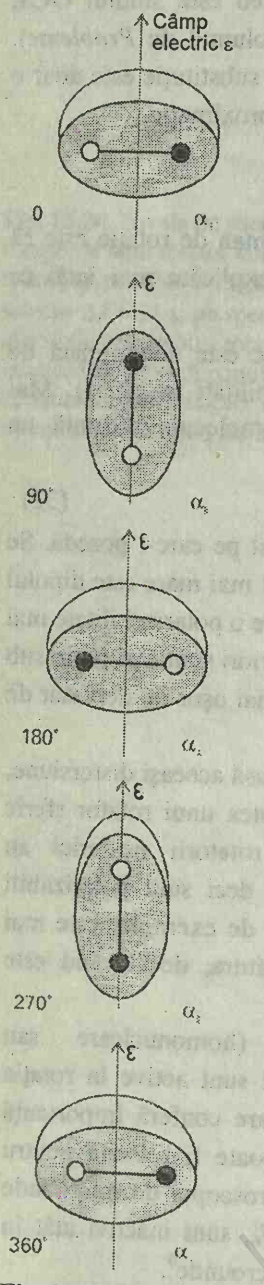


Fig. 16.28. Distorsiunea introdusă într-o moleculă de un câmp electric aplicat revine la valoarea sa iniţială după o rotaţie de numai 180° (adică de două ori la o rotaţie completă). Aceasta este originea regulii de selecţie $\Delta J = \pm 2$ din spectroscopia Raman de rotaţie.

JUSTIFICARE

Originea clasică a valorii 2 din regula de selecţie este următoarea. Într-un câmp electric $\mathscr{E}$, o moleculă capătă un moment de dipol cu mărimea $\alpha\mathscr{E}$, unde α este polarizabilitatea. Când câmpul electric aparţine unei unde luminoase cu frecvenţa ω_i, momentul de dipol indus este dependent de timp şi are forma:

$$\mu = \alpha\mathscr{E} = \alpha\mathscr{E}_i \cos\omega_i t$$

Dacă molecula se roteşte, atunci la un observator extern şi polarizabilitatea sa este dependentă de timp (dacă este anizotropă) şi putem scrie:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos 2\omega_R t$$

Cifra 2 apare întrucât polarizabilitatea revine la valoarea sa iniţială de două ori la fiecare rotire completă (Fig. 16.28). Substituind această relaţie în expresia pentru momentul de dipol indus se obţine:

$$\mu = (\alpha_0 + \Delta\alpha \cos 2\omega_R t)\times(\mathscr{E}_i \cos\omega_i t)$$

$$= \alpha_0\mathscr{E}_i \cos\omega_i t + \mathscr{E}_i\Delta\alpha \cos 2\omega_R t \cos\omega_i t$$

$$= \alpha_0\mathscr{E}_i \cos\omega_i t + \tfrac{1}{2}\mathscr{E}_i\Delta\alpha\{\cos(\omega_i + 2\omega_R)t + \cos(\omega_i - 2\omega_R)t\}$$

Acest calcul arată că dipolul indus are o componentă oscilatorie la frecvenţa luminii incidente (astfel că ea produce radiaţia Reyleigh) şi că are de asemenea două componente la $\omega_i \pm 2\omega_R$, care conduc la linii Raman deplasate. Notăm că aceste linii apar numai dacă $\Delta\alpha \neq 0$; deci polarizabilitatea trebuie să fie anizotropă pentru a exista linii Raman.

Forma spectrului Raman pentru un rotator liniar (Fig. 16.29) se poate prevedea aplicând regula de selecţie $\Delta J = \pm 2$ la nivelele energiei de rotaţie. Când o moleculă face o tranziţie cu $\Delta J = +2$, radiaţia împrăştiată o lasă într-o stare de rotaţie superioară şi astfel numărul de undă al radiaţiei incidente, $\tilde{\nu}_i$ iniţial scade (Fig. 16.30). Aceste tranziţii explică **liniile Stokes** din spectru:

$$\tilde{\nu}(J+2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i - \{F(J+2) - F(J)\} = \tilde{\nu}_i - 2B(2J+3) \qquad (33a)$$

Liniile Stokes apar la frecvenţa scăzută a luminii incidente şi la deplasările $6B$, $10B$, $14B$, ... , faţă de $\tilde{\nu}_i$ pentru $J = 0, 1, 2, \ldots$. Când o moleculă face o tranziţie cu $\Delta J = -2$, fotonul împrăştiat pleacă cu energie crescută. Aceste tranziţii explică **liniile anti-Stokes** ale spectrului.

$$\tilde{\nu}(J \rightarrow J-2) = \tilde{\nu}_i + \{F(J) - F(J-2)\} = \tilde{\nu}_i + 2B(2J-1) \qquad (33b)$$

Liniile anti-Stokes apar la deplasările $6B$, $10B$, $14B$, ... , (pentru $J = 2, 3, \ldots$; $J = 2$ este starea cea mai joasă care poate contribui în cadrul regulii de selecţie $\Delta J = -2$) la frecvenţa ridicată a radiaţiei incidente. Distanţa dintre liniile adiacente în ambele regiuni Stokes şi anti-Stokes este $4B$ şi deci din măsurarea sa experimentală se poate determina $I_\perp$, şi apoi folosi pentru a găsi lungimea legăturilor, exact ca în cazul spectroscopiei de microunde.

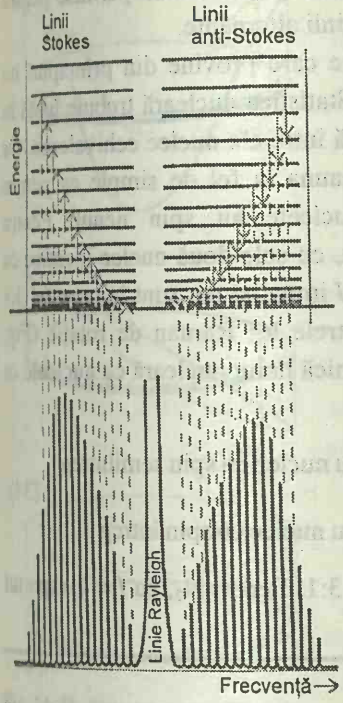


Fig. 16.29. Nivelele de energie de rotaţie ale unui rotator liniar şi tranziţiile permise de regulile de selecţie Raman $\Delta J = 2$. Se arată de asemenea forma unui spectru Raman tipic de rotaţie.

Exemplul 16.6. *Prevederea formei unui spectru Raman*

Să se prevadă forma spectrului Raman de rotaţie al $^{14}N_2$ pentru care B=1,99 cm^{-1}, când este expus la radiaţia laser monocromatică de 336,732 nm.

Metoda. Molecula este activă Raman de rotaţie întrucât rotaţia modulează polarizabilitatea sa, văzută de un observator fix. Liniile Stokes şi anti-Stokes sunt date de expresiile de mai sus.

Rezolvare. Întrucât λ_i = 336,732 nm corespunde la $\tilde{\nu}_i$ = 29697,2 cm^{-1}, ecuaţiile 33a şi 33b dau următoarele poziţii ale liniilor:

	J			
	0	1	2	3
Linii Stokes				
$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	29685,3	29677,3	29669,3	29661,4
λ/nm	336,868	336,958	337,048	337,139
Linii anti-Stokes				
$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}			29709,1	29717,1
λ/nm			336,597	336,507

Comentariu. Va exista o linie centrală puternică la 336,732 nm însoţită de fiecare parte de linii de intensitate crescătoare şi apoi descrescătoare (ca urmare a momentului de tranziţie şi efectele populaţiei). Întinderea întregului spectru este foarte mică (cca. 300 cm^{-1} la temperatura camerei), astfel că lumina incidentă trebuie să fie strict monocromatică.

Exerciţiul E16.6. Să se repete calculul pentru spectrul Raman de rotaţie al NH_3 (B = 9,977 cm^{-1}).

16.7. Statistica nucleară şi stările de rotaţie

Dacă ecuaţia 33 s-ar folosi în corelaţie cu spectrul Raman de rotaţie al CO_2, constanta de rotaţie ar fi incompatibilă cu celelalte măsurători ale lungimii legăturilor C–O. Rezultatele ar fi compatibile numai dacă s-ar presupune că moleculele pot exista în stări cu valori pare ale lui J, astfel că liniile Stokes sunt $2 \leftarrow 0$, $4 \leftarrow 2$, etc. şi nu $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 1$, etc.

Explicaţia liniilor absente este dată de principiul lui Pauli şi de faptul că nucleele de O sunt bosoni de spin 0: aşa cum principiul lui Pauli exclude anumite stări electronice, tot aşa el exclude şi anumite stări de rotaţie moleculară. Forma principiului lui Pauli dată în *Anexa* 12 stabileşte că, la schimbarea a doi bosoni identici, funcţia de undă totală trebuie să rămână neschimbată, inclusiv semnul. În particular, la rotirea unei molecule de CO_2 cu 180°, se schimbă două nuclee identice de O, astfel că funcţia de undă totală a moleculei trebuie să rămână neschimbată. Cu toate acestea, analiza formei funcţiilor de undă de rotaţie (care au aceeaşi formă cu orbitalii s, p, etc ai atomilor) arată că ele îşi schimbă semnul în $(-1)^J$ la o astfel de rotaţie

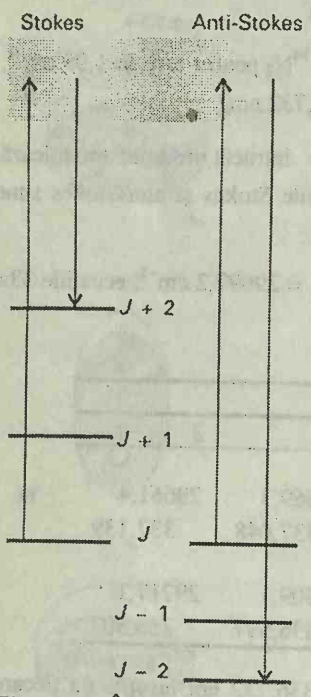


Fig. 16.30. Într-o tranziţie Stokes, o moleculă este ridicată într-o stare electronică excitată nespecifică, de către un foton incident şi emite imediat un foton în timp ce cade pe o stare de rotaţie de energie mai mare decât starea iniţială. Efectul net este excitarea rotaţiei moleculei pe seama fotonului împrăştiat. Într-o tranziţie anti-Stokes, molecula cade într-o stare de rotaţie mai joasă decât starea sa iniţială şi deci fotonul este emis cu o energie mai mare decât avea iniţial. Întrucât viaţa stării excitate electronic este zero, nu este necesar să ţinem seama de energia sa nedefinită: aceasta este o tranziţie imaginară, nu una reală.

(Fig. 16.31). Prin urmare, *numai valorile pare ale lui J* sunt permise pentru CO_2 şi deci spectrul Raman conţine numai linii alternante.

Ocuparea selectivă a stărilor de rotaţie care provine din principiul lui Pauli este definită ca **statistica nucleară**. Statistica nucleară trebuie luată în considerare ori de câte ori o rotaţie schimbă între ele nuclee echivalente. Cu toate acestea, consecinţele nu sunt întotdeauna la fel de simple ca pentru CO_2, întrucât apar complicaţii când nucleele au spin nenul. Pentru hidrogenul şi fluorul molecular de exemplu, cu cele două nuclee identice cu spinul 1/2, populaţiile stărilor de rotaţie cu J impar şi par sunt în raportul 3:1 şi există o alternanţă a intensităţii în spectrele lor Raman de rotaţie (Fig. 16.32). În general, pentru o moleculă diatomică homonucleară cu nucleele cu spin I, raportul populaţiilor este dat de:

$$\frac{\text{Populatia stărilor cu } J \text{ impar}}{\text{Populatia stărilor cu } J \text{ par}} = \begin{cases} \dfrac{I+1}{I} & \text{pentru nuclee cu spin semiintreg} \\ \dfrac{I}{I+1} & \text{pentru nuclee cu spin intreg} \end{cases} \qquad (34)$$

Pentru hidrogen $I = 1/2$ şi raportul este 3:1. Pentru N_2, cu $I = 1$, raportul este 1:2.

JUSTIFICARE

Nucleele de hidrogen sunt fermioni şi atunci principiul lui Pauli impune ca funcţia de undă totală să schimbe semnul la interschimbarea particulelor. Totuşi, rotaţia unei molecule de H_2 cu 180° are un efect mai complicat decât simpla renotare a nucleelor, întrucât ea interschimbă şi stările lor de spin dacă spinii sunt împerecheaţi (↑↓), dar nu le schimbă dacă sunt paraleli (↑↑).

Dacă spinii sunt paraleli, atunci pentru ca funcţia de undă totală a moleculei să-şi schimbe semnul, funcţia de undă de rotaţie trebuie să schimbe semnul. Prin urmare, *numai valorile impare ale* J *sunt permise dacă spinii nucleari sunt paraleli.* Dimpotrivă, dacă spinii nucleari sunt împerecheaţi, atunci funcţia lor de undă este $\alpha(A)\beta(B)-\alpha(B)\beta(A)$ (vezi *Anexa* 12), care îşi schimbă semnul la interschimbarea lui A şi B. Deci, pentru ca funcţia de undă totală să schimbe semnul trebuie ca funcţia de undă de rotaţie să nu-şi schimbe semnul. Prin urmare, *dacă spinii nucleari sunt împerecheaţi sunt permise numai valorile pare ale lui J.*

Întrucât există trei stări de spin nuclear cu spinii paraleli (la fel ca starea de triplet a doi electroni paraleli), dar numai o stare cu spini împerecheaţi (analog stării de singlet a doi electroni, vezi Fig. 13.24) rezultă că populaţiile stărilor cu J impar şi par ar trebui să fie în raportul 3:1 şi deci intensităţile tranziţiilor provenite din aceste nivele vor fi în acelaşi raport.

Stările de spin nuclear se transformă una în alta foarte lent, astfel încât o moleculă de H_2 cu spinii nucleari paraleli rămâne distinctă de una cu spinii nucleari împerecheaţi pentru perioade îndelungate. Cele două forme de hidrogen pot fi separate prin tehnici fizice şi păstrate. Forma cu spinii

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

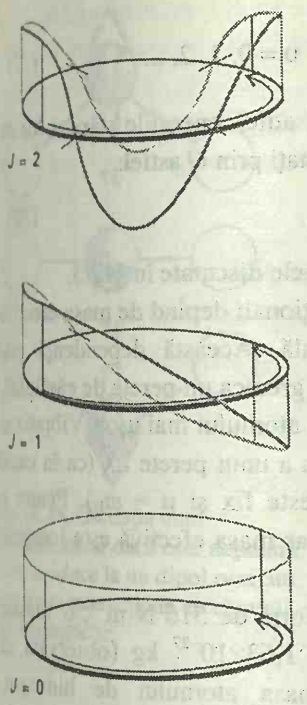


Fig. 16.31. Simetria funcţiilor de undă de rotaţie (pentru simplitate, aici sunt prezentate ca un rotator bidimensional) la o rotaţie de 180°. Funcţiile de undă cu J par nu-şi schimbă semnul; acelea cu J impar îşi schimbă semnul.

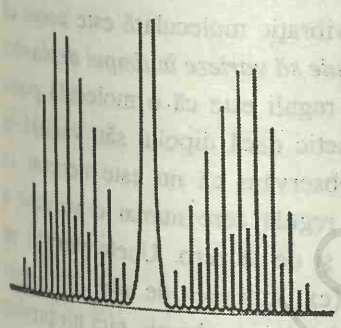


Fig. 16.32. Spectrul Raman de rotaţie al unei molecule diatomice cu două nuclee identice cu spin 1/2 prezintă o alternare de intensităţi ca urmare a statisticii nucleare.

nucleari paraleli se numeşte **orto-hidrogen**, iar forma cu spinii nucleari împerecheaţi se numeşte **para-hidrogen**. Întrucât *orto*-hidrogenul nu poate exista într-o stare cu $J = 0$, el continuă să se rotească la temperaturi foarte scăzute şi are o energie de zero de rotaţie efectivă (Fig. 16.33). Aceasta este una din problemele producerii de hidrogen lichid, întrucât la conversia lentă a *orto*-hidrogenului în *para*-hidrogen (care poate exista în starea $J = 0$) în timp ce spinii nucleari se realiniază lent se degajă energia de rotaţie care evaporă lichidul. Pentru evitarea acestei probleme, se folosesc tehnici pentru accelerarea conversiei *orto*-hidrogenului în *para*-hidrogen. O astfel de tehnică este trecerea hidrogenului peste o suprafaţă metalică; moleculele se adsorb pe suprafaţă ca atomi, care apoi se recombină în formă *para*-hidrogen de energie mai joasă.

VIBRAŢIILE MOLECULELOR DIATOMICE

În acest paragraf se va adopta aceeaşi metodologie pentru găsirea expresiilor nivelelor de energie, stabilirea regulilor de selecţie şi apoi analiza spectrului. Se va vedea de asemenea cum se modifică forma unui spectru de vibraţie prin excitarea simultană a rotaţiei.

16.8. Vibraţii moleculare

Tratarea are la bază curba tipică de energie potenţială pentru o moleculă diatomică (Fig. 14.1 şi 16.34).

În regiuni apropiate de R_e (minimul curbei) energia potenţială poate fi aproximată de o parabolă şi se poate scrie:

$$V = \tfrac{1}{2}k(R - R_e)^2 \qquad (35)$$

unde k este constanta de forţă a legăturii. Cu cât pereţii curbei de potenţial sunt mai verticali (legătura mai rigidă), cu atât constanta de forţă este mai mare. Ecuaţia Schrödinger pentru mişcarea a doi atomi de mase m_1 şi m_2 cu această energie potenţială este:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \qquad (36a)$$

unde μ este **masa efectivă**:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad (36b)$$

Aceste ecuaţii se deduc în acelaşi mod ca în *Anexa* 10, unde s-a folosit procedeul de separare a variabilelor pentru a separa mişcarea relativă a atomilor de mişcarea moleculei ca un întreg. (În acel context, masa efectivă se numea **masă redusă**, nume frecvent folosit şi în acest context.)

Ecuaţia Schrödinger din ec. 36 este aceeaşi cu ecuaţia discutată în §12.4 în legătură cu o particulă de masă μ care suferă mişcare armonică. Prin urmare, putem folosi direct rezultatele din acea secţiune şi se scriu imediat nivelele de energie de vibraţie permise:

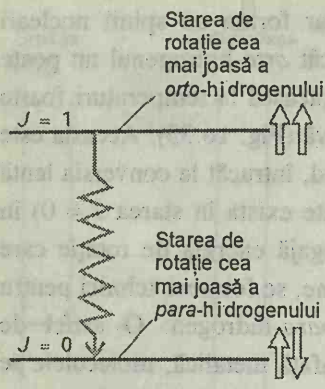


Fig. 16.33. La răcirea hidrogenului, moleculele cu spinii paraleli se acumulează în starea lor de rotaţie permisă cea mai joasă, aceea cu $J = 1$. Ele pot trece în starea de rotaţie şi mai joasă numai dacă spinii lor îşi schimbă orientările relative şi devin antiparaleli. Acesta este un proces lent în condiţii normale, iar energia se degajă lent.

$$E_\upsilon = (\upsilon + \tfrac{1}{2})\hbar\omega \quad \text{cu} \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{şi} \quad \upsilon = 0, 1, 2, \ldots \tag{37}$$

Termenii de vibraţie ai unei molecule, adică energiile stărilor lor de vibraţie exprimate în numere de undă, sunt notaţi prin G astfel:

$$G(\upsilon) = (\upsilon + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu}, \quad \text{cu} \quad \tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c} \tag{38}$$

Funcţiile de undă de vibraţie sunt aceleaşi cu cele discutate în §12.5.

Este important de notat că termenii vibraţionali depind de masa efectivă a moleculei şi nu direct de masa ei totală. Această dependenţă este explicabilă fizic pentru că, dacă atomul 1 ar fi greu ca un perete de cărămidă, atunci s-ar găsi că $\mu \approx m_2$, adică egală cu masa atomului mai uşor. Vibraţia ar fi atunci aceea a unui atom uşor faţă de aceea a unui perete fix (ca în cazul HI, de exemplu, unde atomul de I practic este fix şi $\mu \approx m_H$). Pentru o moleculă diatomică homonucleară $m_1 = m_2$, iar masa efectivă este jumătate din masa totală $\mu = m/2$.

O moleculă de HCl are o constantă de forţă de 516 N m^{-1}, o valoare reprezentativă. Masa efectivă a $^1H^{35}Cl$ este $1{,}63\times10^{-27}$ kg (observăm că această masă este foarte apropiată de masa atomului de hidrogen, $1{,}67\times10^{-27}$ kg, şi deci atomul de Cl este ca un perete). Aceste valori implică:

$\omega = 5{,}63\times10^{14}$ s^{-1} $\nu = 8{,}95\times10^{13}$ Hz $\tilde{\nu} = 2990$ cm^{-1} $\lambda = 3{,}35$ μm

Aceste caracteristici corespund radiaţiei electromagnetice din regiunea infraroşu şi deci spectroscopia de vibraţie este o tehnică în infraroşu.

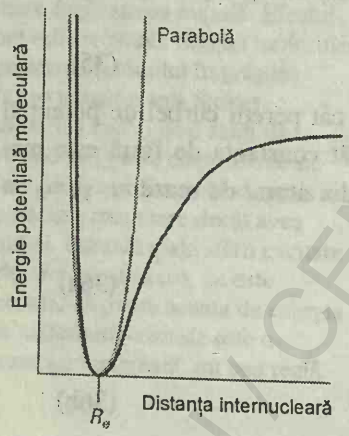


Fig. 16.34. O curbă de energie potenţială moleculară poate fi aproximată cu o parabolă în apropierea minimului. Potenţialul parabolic conduce la oscilaţii armonice. La energii de excitare mari, aproximaţia parabolică este slabă (potenţialul real este mai puţin limitat) şi este complet eronată în apropierea limitei de disociere.

16.9. Reguli de selecţie

Regula de selecţie generală pentru o vibraţie moleculară este aceea că *momentul de dipol electric al moleculei trebuie să varieze în timpul deplasării atomilor*. Fundamentarea clasică a acestei reguli este că o moleculă poate induce o oscilaţie a câmpului electromagnetic dacă dipolul său variază în timpul vibraţiei (Fig. 16.35) şi invers. Observăm că nu este necesar ca molecula să posede un dipol permanent: regula cere numai o *variaţie* a momentului de dipol al moleculei, posibil şi de la zero. Unele vibraţii nu afectează momentul de dipol al moleculei (ex. mişcarea de alungire a unei molecule diatomice homonucleare) şi deci ele nici nu absorb, nici nu produc radiaţie: astfel de vibraţii sunt **inactive în infraroşu.** Moleculele diatomice homonucleare sunt inactive în infraroşu pentru că momentele lor de dipol rămân zero, indiferent de lungimea legăturii; moleculele diatomice heteronucleare sunt active în infraroşu.

Exemplul 16.7. *Folosirea regulilor de selecţie generale*

Stabiliţi care dintre următoarele molecule au spectre de absorbţie de vibraţie: N_2, CO_2, OCS, H_2O, $CH_2{=}CH_2$, C_6H_6.

Metoda. Moleculele care conduc la spectre de vibraţie au momente de dipol care variază în timpul unei vibraţii. Prin urmare, se analizează dacă o deformare a

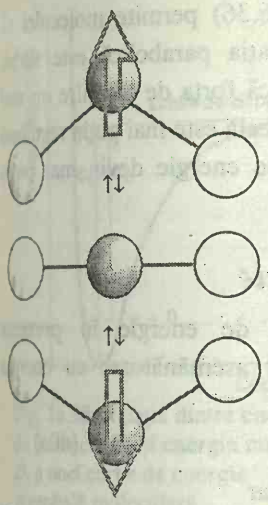


Fig. 16.35. Oscilaţia unei molecule, chiar dacă este nepolară, poate conduce la un dipol oscilant care poate interacţiona cu câmpul electromagnetic.

moleculei poate schimba momentul său de dipol (inclusiv variaţia sa de la zero). Se ţine seama atât de mişcările de deformare, cât şi de întindere ale moleculelor poliatomice.

Rezolvare. Toate moleculele, cu excepţia N_2, posedă cel puţin un mod de vibraţie care conduce la variaţia momentului de dipol, deci toate, cu excepţia N_2 pot avea un spectru de absorbţie de vibraţie.

Comentariu. Nu toate modurile de vibraţie ale moleculelor complexe sunt active în infraroşu. De exemplu, întinderea simetrică a CO_2, în care legăturile O–C–O se întind şi se contractă simetric, este inactivă pentru că lasă neschimbat (la zero) momentul de dipol.

Exerciţiul E16.7. Aceeaşi întrebare pentru H_2, NO, N_2O, CH_4. [NO, N_2O, CH_4]

Regula de selecţie specifică pentru vibraţie, care se obţine din analiza expresiei pentru momentul de tranziţie şi a proprietăţilor integralelor peste funcţiile de undă ale oscilatorului armonic, este:

$$\Delta\upsilon = \pm 1$$

Tranziţiile pentru care $\Delta\upsilon = +1$ corespund la absorbţie, iar acelea cu $\Delta\upsilon = -1$ corespund la emisie. Din aceste reguli de selecţie rezultă că numerele de undă ale tranziţiilor de vibraţie permise, notate $\Delta G_{\upsilon+\frac{1}{2}}$ pentru tranziţia $\upsilon + 1 \leftarrow \upsilon$, sunt:

$$\Delta G_{\upsilon+\frac{1}{2}} = G(\upsilon+1) - G(\upsilon) = \tilde{\nu} \qquad (39)$$

După cum s-a arătat, $\tilde{\nu}$ este situat în regiunea infraroşu a spectrului electromagnetic şi deci tranziţiile de vibraţie absorb şi generează radiaţie infraroşie.

La temperatura camerei $kT/hc \approx 200\ \text{cm}^{-1}$ şi majoritatea numerelor de undă de vibraţie sunt apreciabil mai mari decât $200\ \text{cm}^{-1}$. Din distribuţia Boltzmann rezultă că aproape toate moleculele se vor afla în stările lor fundamentale de vibraţie iniţiale. Deci, tranziţia spectrală dominantă va fi **tranziţia fundamentală**, $1 \leftarrow 0$. Ca urmare, este de aşteptat ca spectrul să constea dintr-o singură linie de absorbţie. Dacă se obţin molecule într-o stare de vibraţie excitată, de exemplu ca în cazul HF excitat format din reacţia $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF^*$, atunci pot apare (în emisie) şi tranziţiile $5 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 3$, etc. În aproximaţia armonică, toate aceste linii se situează la aceeaşi frecvenţă, iar spectrul este format dintr-o singură linie. Cu toate acestea, după cum se va arăta, abaterea de la aproximaţia armonică produce tranziţii situate la frecvenţe uşor diferite şi deci se observă mai multe linii.

16.10. Anarmonicitatea

Termenii vibraţionali din ec. 38 sunt doar aproximativi, pentru că se bazează pe aproximaţia parabolică a curbei de energie potenţială reală. O parabolă nu poate fi corectă la toate extensiile, întrucât ea nu permite disocierea unei legături; în plus, ea sugerează că un atom poate trece prin celălalt. La excitaţii de vibraţie mari, deplasarea atomilor (mai precis,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

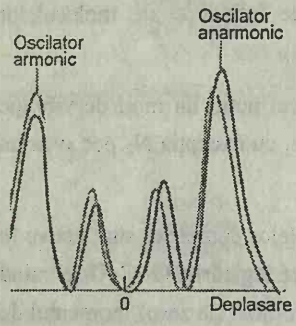


Fig. 16.36. Distribuţia de probabilitate (ψ^2) a unui oscilator anarmonic, comparativ cu distribuţia de probabilitate a unui oscilator armonic (în fiecare caz pentru $v = 3$). Oscilatorul anarmonic (pentru o moleculă diatomică tipică) este mai probabil să se găsească la extensii mari şi mai puţin probabil să se găsească semnificativ comprimat faţă de un oscilator armonic.

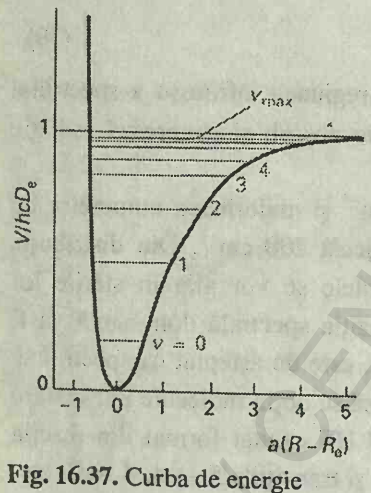


Fig. 16.37. Curba de energie potenţială Morse reproduce forma generală a unei curbe de energie potenţială moleculară. Se poate rezolva ecuaţia Schrödinger corespuzătoare pentru a obţine valorile energiilor. Numărul de nivele de vibraţie este finit.

întinderea funcţiei de undă a vibraţiei, Fig. 16.36) permite moleculei să exploreze regiuni ale curbei în care aproximaţia parabolică este slabă. Mişcarea devine atunci **anarmonică**, în sensul că forţa de revenire nu mai este proporţională cu deplasarea. Întrucât curba reală este mai puţin restrânsă ca o parabolă, se poate anticipa că nivelele de energie devin mai puţin distanţate la excitaţii mari.

Convergenţa nivelelor de energie

O abordare pentru calcularea nivelelor de energie în prezenţa anarmonicităţii este folosirea unei funcţii mai asemănătoare cu energia potenţială reală. **Energia potenţială Morse** este:

$$V = hcD_e\{1 - e^{-a(R-R_e)}\}^2 \qquad (40a)$$

unde D_e este adâncimea minimului de potenţial, iar

$$a = \left(\frac{\mu}{2hcD_e}\right)^{\frac{1}{2}} \times \omega \qquad (40b)$$

Ecuaţia 40 a este reprezentată în Fig. 16.37. În apropierea minimului ea este asemănătoare cu o parabolă (care poate fi verificată prin dezvoltarea exponenţialei doar la primul termen), iar deosebirea de o parabolă îi permite disocierea la energii mari. Se poate rezolva ecuaţia Schrödinger pentru potenţialul Morse, iar nivelele de energie permise sunt:

$$G(\upsilon) = (\upsilon + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu} - (\upsilon + \tfrac{1}{2})^2 x_e\tilde{\nu}, \quad \text{cu} \quad x_e = \frac{a^2\hbar}{2\mu\omega} = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e} \qquad (41)$$

Parametrul x_e se numeşte **constanta de anarmonicitate**. Numărul de nivele de vibraţie ale unui oscilator Morse este finit, iar $\upsilon = 0, 1, 2, \ldots, \upsilon_{max}$ după cum se arată în Fig. 16.37. Al doilea termen din expresia lui G din ec. 41 se scade din primul, cu efect crescător pe măsură ce υ creşte şi conduce la convergenţa nivelelor la numere cuantice mari.

Deşi oscilatorul Morse este destul de util teoretic, în practică se foloseşte o expresie mai generală:

$$G(\upsilon) = (\upsilon + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu} - (\upsilon + \tfrac{1}{2})^2 x_e\tilde{\nu} + (\upsilon + \tfrac{1}{2})^3 y_e\tilde{\nu} + \ldots \qquad (42)$$

unde x_e, y_e, ..., sunt constante empirice caracteristice moleculei, expresie care verifică datele experimentale şi permite obţinerea energiei de disociere a moleculei. În prezenţa anarmonicităţii, numerele de undă ale tranziţiilor cu $\Delta\upsilon = +1$ sunt:

$$\Delta G_{\upsilon+\frac{1}{2}} = \tilde{\nu} - 2(\upsilon + 1)x_e\tilde{\nu} + \ldots \qquad (43)$$

Această ecuaţie arată că tranziţiile se deplasează spre numere de undă mai mici când υ creşte. (În aproximaţia armonică toate liniile sunt situate la acelaşi număr de undă $\tilde{\nu}$.)

Anarmonicitatea ţine seama şi de apariţia liniilor de absorbţie suplimentare slabe, corespunzătoare tranziţiilor $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$, etc., chiar dacă aceste **armonice superioare** de ordinul 1, 2, ... , sunt interzise de regula de selecţie $\Delta\upsilon = \pm 1$. Prima armonică superioară (care se mai numeşte şi cea de-a doua armonică) de exemplu, conduce la o absorbţie la:

$$G(\upsilon+2)-G(\upsilon)=2\tilde{\nu}-2(2\upsilon+3)x_e\tilde{\nu}+\ldots \quad (44)$$

Motivul pentru apariţia armonicelor superioare este că regula de selecţie este dedusă folosind funcţiile de undă ale oscilatorului armonic, iar acestea sunt doar aproximativ valabile în prezenţa anarmonicităţii. Prin urmare, şi regula de selecţie este aproximativă. Pentru un oscilator anarmonic, toate valorile lui $\Delta\upsilon$ sunt permise, dar $\Delta\upsilon > 1$ este slab permisă dacă anarmonicitatea este mică.

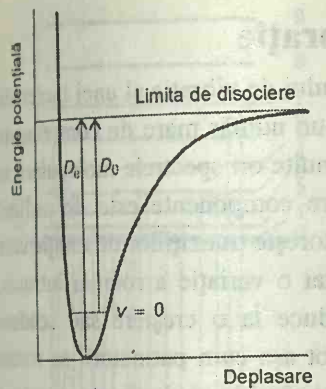


Fig. 16.38. Relaţia dintre energia de disociere D_0 şi energia minimă D_e a unei curbe de energie potenţială moleculară.

Extrapolarea Birge-Sponer

Când sunt detectabile mai multe tranziţii de vibraţie se poate folosi o tehnică grafică numită **extrapolarea Birge-Sponer** pentru a determina energia de disociere D_0 a legăturii (Fig. 16.38). Adâncimea groapei de potenţial D_e diferă de D_0 prin energia punctului de zero:

$$D_e = D_0 + \tfrac{1}{2}(1-\tfrac{1}{2}x_e)\tilde{\nu} \approx D_0 + \tfrac{1}{2}\tilde{\nu} \quad (45a)$$

Baza **extrapolării Birge-Sponer** este că suma separărilor dintre nivelele succesive de energie $\Delta G_{\upsilon+\frac{1}{2}}$ de la nivelul de zero până la limita de disociere este egală cu energia de disociere:

$$D_0 = \Delta G_{\frac{1}{2}} + \Delta G_{1+\frac{1}{2}} + \ldots = \sum_{\upsilon} \Delta G_{\upsilon+\frac{1}{2}} \quad (45b)$$

tot aşa cum înălţimea unei scări este egală cu suma distanţelor dintre treptele sale. Diagrama din Fig. 16.39 arată că aria de sub graficul lui $\Delta G_{\upsilon+\frac{1}{2}}$ în funcţie de υ este egală cu suma şi deci cu D_0. Termenii succesivi scad liniar numai când se ţine seama de constanta de anarmonicitate x_e, iar partea inacesibilă a spectrului poate fi evaluată prin extrapolare liniară. Cele mai multe diagrame reale diferă de graficul ilustrat în figură, de aceea valoarea D_0 obţinută în acest mod este de regulă o supraestimare a valorii reale.

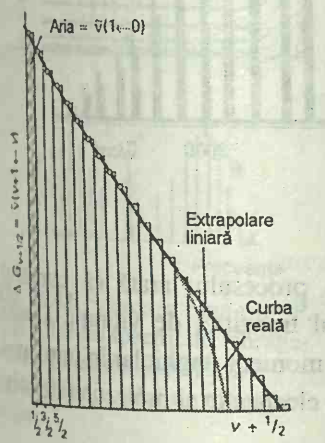


Fig. 16.39. Aria de sub graficul numărului de undă al tranziţiei în funcţie de numărul cuantic de vibraţie este egală cu energia de disociere a moleculei. Ipoteza că diferenţele se apropie liniar de zero este baza extrapolării Birge-Sponer.

Exemplul 16.8. *Folosirea extrapolării Birge-Sponer*

Separările observate între nivelele de energie de vibraţie ale H_2^+ sunt situate la următoarele valori pentru tranziţiile $1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$, ... , respectiv (în cm^{-1}): 2191, 2064, 1941, 1821, 1705, 1591, 1479, 1368, 1257, 1145, 1033, 918, 800, 677, 548, 411. Să se determine energia de disociere a moleculei.

Metoda. Trebuie să reprezentăm separările în funcţie de υ , se extrapolează liniar la punctul de intersecţie cu axa υ şi se măsoară apoi aria de sub grafic.

Rezolvare. Punctele sunt reprezentate în Fig. 16.40; linia prelungită este extrapolarea liniară Birge-Sponer. Aria de sub grafic (se foloseşte formula pentru aria unui triunghi sau se socotesc pătratele) este 214. Fiecare pătrat corespunde la 100 cm^{-1} (referitor la scara axei verticale); prin urmare energia de disociere este 21400 cm^{-1} (corespunzând la 256 kJ/mol).

Exerciţiul E16.8. Nivelele de vibraţie ale HgH converg rapid, iar separările succesive sunt 1203,7, 956,6, 632,4 şi 172 cm^{-1}. Să se evalueze energia de disociere. [40 kJ/mol]

BCU IAŞI / CENTRUL DE RESURSE ELECTRONICE

16.11. Spectre de rotaţie-vibraţie

La rezoluţie înaltă, fiecare linie a spectrului de vibraţie al unei molecule heteronucleare în fază gazoasă constă dintr-un număr mare de componente apropiate (Fig. 16.41). Din acest motiv, de multe ori spectrele moleculare se numesc **spectre de bandă**. Separarea dintre componente este de ordinul 10 cm^{-1}, ceea ce sugerează că structura se datoreşte tranziţiilor de rotaţie care însoţesc tranziţia de vibraţie. Este de aşteptat o variaţie a rotaţiei întrucât, clasic, se poate considera că tranziţia conduce la o creştere sau scădere bruscă a lungimii momentane a legăturii. Tot aşa cum patinatorii se rotesc mai rapid când îşi ţin strâns braţele şi mai lent când le au depărtate, şi rotaţia moleculară este accelerată sau întârziată de o tranziţie de vibraţie.

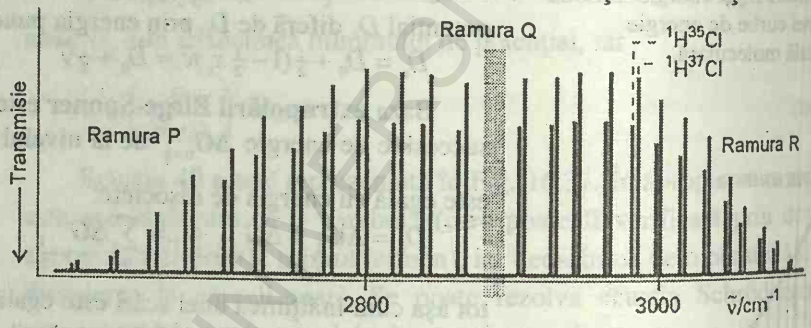


Fig. 16.41. Un spectru de rotaţie-vibraţie de înaltă rezoluţie al HCl. Liniile apar perechi, întrucât contribuie atât $H^{35}Cl$, cât şi $H^{37}Cl$ (proporţia lor este 3:1). Nu există o ramură Q pentru că $\Delta J = 0$ este interzisă pentru această moleculă.

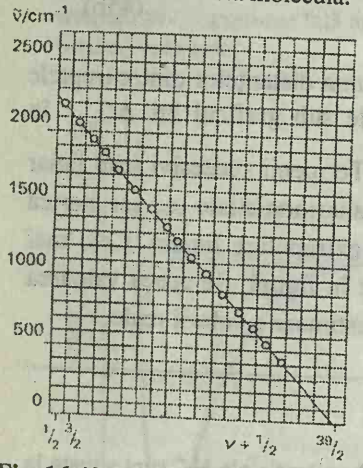


Fig. 16.40. Diagrama Birge-Sponer folosită în exemplul 16.8. Aria se obţine simplu prin numărarea-pătratelor de sub linie sau folosind formula pentru aria unui triunghi dreptunghic.

Ramuri spectrale

O analiză detaliată mecanic-cuantică a procesului arată că numărul cuantic de rotaţie J variază cu ± 1 în timpul tranziţiei de vibraţie a unei molecule diatomice. Dacă molecula posedă şi moment unghiular în jurul axei sale, ca în cazul momentului unghiular orbital electronic al moleculei de NO, $^2\Pi$, atunci regulile de selecţie permit şi $\Delta J = 0$.

Forma spectrului de rotaţie-vibraţie a unei molecule diatomice poate fi analizată prin termenii combinaţi de rotaţie-vibraţie S:

$$S(\upsilon, J) = G(\upsilon) + F(J)$$

Dacă nu se ţine seama de anarmonicitate şi de distorsiunea centrifugală,

$$S(\upsilon, J) = (\upsilon + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu} + BJ(J+1)$$

Într-o tratare mai detaliată, B poate să depindă de starea vibraţională, întrucât, la creşterea lui υ, molecula se umflă uşor, iar momentul de inerţie variază. Pentru început, se va continua cu expresia simplă.

Dacă există tranziţia de vibraţie $\upsilon + 1 \leftarrow \upsilon$, J variază cu ± 1 şi în unele cazuri cu 0 (când $\Delta J = 0$ este permisă). Absorbţiile se încadrează atunci în grupe numite **ramurile** spectrului. **Ramura P** constă din toate tranziţiile cu $\Delta J = -1$:

$$\tilde{\nu}_P(J) = S(\upsilon+1, J-1) - S(\upsilon, J) = \tilde{\nu} - 2BJ \qquad (46a)$$

Această ramură (Fig. 16.42) constă din linii la $\tilde{\nu} - 2B$, $\tilde{\nu} - 4B$, ..., cu o distribuţie de intensitate care reflectă atât populaţiile nivelelor de rotaţie cât şi momentul tranziţiei $J - 1 \leftarrow J$.

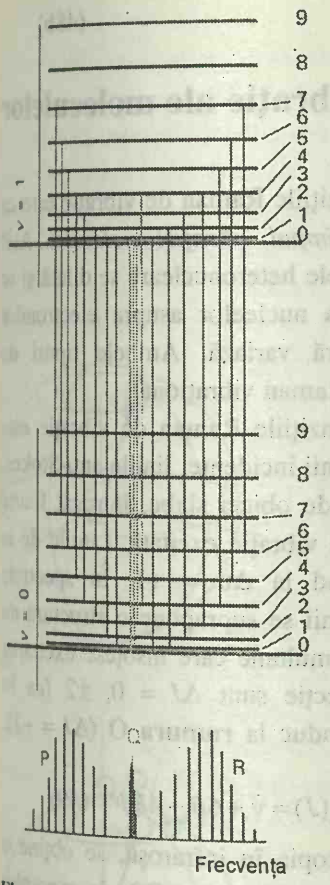


Fig. 16.42. Formarea ramurilor P, Q şi R într-un spectru de vibraţie-rotaţie. Intensităţile reflectă populaţiile nivelelor de rotaţie iniţiale.

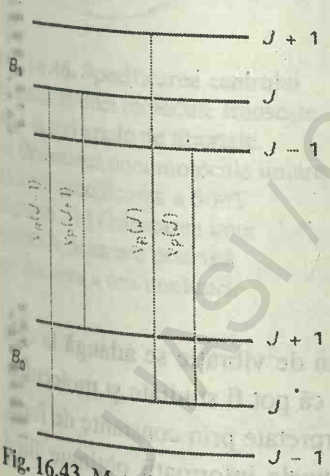


Fig. 16.43. Metoda diferenţelor de combinaţii foloseşte faptul că unele tranziţii au un nivel comun.

Ramura Q constă din toate liniile cu $\Delta J = 0$ şi numerele sale de undă sunt toate:

$$\tilde{\nu}_Q(J) = S(\upsilon+1, J) - S(\upsilon, J) = \tilde{\nu} \qquad (46b)$$

pentru toate valorile lui J. Această ramură, dacă este permisă (ca în cazul NO) formează o singură linie la numărul de undă al tranziţiei de vibraţie. În practică, întrucât constantele de rotaţie ale celor două nivele de vibraţie sunt uşor diferite, ramura Q apare ca o îngrămădire de linii apropiate. În Fig. 16.41 există o pauză la poziţia aşteptată a ramurii Q pentru că ea este interzisă în HCl.

Ramura R constă din linii cu $\Delta J = +1$:

$$\tilde{\nu}_R(J) = S(\upsilon+1, J+1) - S(\upsilon, J) = \tilde{\nu} + 2B(J+1) \qquad (46c)$$

Această ramură constă din linii deplasate de la $\tilde{\nu}$ spre numere de undă mari cu $2B$, $4B$, ... , (Fig. 16.42).

Separarea dintre liniile din ramurile P şi R ale unei tranziţii de vibraţie dă valoarea lui B, astfel că lungimea legăturii poate fi dedusă fără să fie necesar spectrul de microunde de rotaţie pură (deşi acesta este mai precis).

Diferenţe de combinaţii

Constanta de rotaţie a stării de vibraţie excitate B_1 (în general, B_υ) este de fapt ceva mai mică decât aceea a stării de vibraţie fundamentale B_0, întrucât anarmonicitatea vibraţiei conduce la o legătură uşor alungită în starea superioară. Ca rezultat, ramura Q (dacă există) constă dintr-o serie de linii apropiate, liniile ramurii R converg uşor la creşterea lui J, iar cele ale ramurii P sunt divergente (vezi Fig. 16.41):

$$\begin{aligned}
\tilde{\nu}_P(J) &= \tilde{\nu} - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \\
\tilde{\nu}_Q(J) &= \tilde{\nu} + (B_1 - B_0)J(J+1) \qquad (47) \\
\tilde{\nu}_R(J) &= \tilde{\nu} + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2
\end{aligned}$$

Pentru a determina cele două constante de rotaţie individuale se foloseşte metoda **diferenţelor de combinaţii**. Acest procedeu este frecvent folosit în spectroscopie pentru a obţine informaţii asupra unei stări particulare. El presupune stabilirea expresiilor pentru diferenţa numerelor de undă ale tranziţiilor către o stare comună; expresia rezultată depinde numai de proprietăţile celorlalte stări.

După cum se poate vedea din Fig. 16.43, tranziţiile $\tilde{\nu}_R(J-1)$ şi $\tilde{\nu}_P(J+1)$ au o stare superioară comună şi deci se poate anticipa că au o dependenţă comună de B_1. Într-adevăr, este uşor de arătat din ec. 47 că:

$$\tilde{\nu}_R(J-1) - \tilde{\nu}_P(J+1) = 4B_0(J+\tfrac{1}{2}) \qquad (48a)$$

Prin urmare, o diagramă a diferenţei de combinaţii în funcţie de $J + \frac{1}{2}$ ar trebui să fie o line dreaptă cu panta $4B_0$ şi astfel se poate determina constanta de rotaţie a moleculei în starea $\upsilon = 0$. (Orice abatere de la o linie dreaptă este o consecinţă a distorsiunii centrifugale şi deci se poate studia şi acest efect). Similar, tranziţiile $\tilde{\nu}_R(J)$ şi $\tilde{\nu}_P(J)$ au o stare inferioară comună şi deci diferenţa combinaţiilor lor dă informaţii asupra stării superioare:

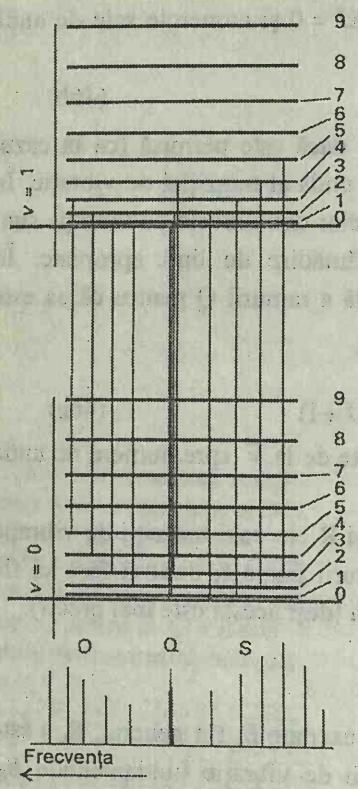


Fig. 16.44. Formarea ramurilor O, Q şi S în spectrul Raman de vibraţie-rotaţie al unui rotator liniar. Notăm că scara de frecvenţe este în sens opus faţă de aceea din Fig. 16.42, pentru că tranziţiile de energie mai mare (la dreapta) extrag mai multă energie din fasciculul incident şi o cedează la frecvenţă mai mică.

Fig. 16.45. Structura unei linii de vibraţie în spectrul Raman de vibraţie al monoxidului de carbon, indicând ramurile O, Q şi S.

Tabel 16.2. Proprietăţi ale moleculelor diatomice

	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	B [cm^{-1}]	k [Nm^{-1}]
$^1H_2$	4400	60,86	575
$^1H^{35}Cl$	2991	10,59	516
$^1H^{127}I$	2309	6,61	313
$^{35}Cl_2$	560	0,244	323

$$\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) = 4B_1(J + \tfrac{1}{2}) \qquad (48b)$$

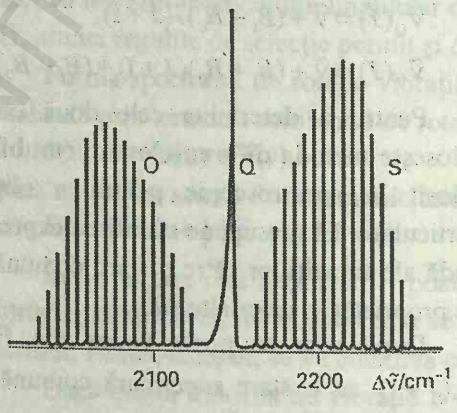
16.12. Spectre Raman de vibraţie ale moleculelor diatomice

Regula de selecţie generală pentru tranziţiile Raman de vibraţie este ca *polarizabilitatea moleculei să varieze în timpul vibraţiei moleculei.* Atât moleculele diatomice homonucleare cât şi cele heteronucleare se dilată şi se contractă în timpul unei vibraţii, influenţa nucleelor asupra electronilor variază şi deci polarizabilitatea moleculară variază. Ambele tipuri de molecule diatomice sunt prin urmare active Raman vibraţional.

Regula de selecţie specifică pentru tranziţiile Raman de vibraţie este $\Delta\upsilon = \pm 1$. Liniile de la frecvenţa mare a luminii incidente, liniile anti-Stokes, sunt acelea pentru care $\Delta\upsilon = -1$. Ele sunt de obicei slabe, întrucât foarte puţine molecule se găsesc iniţial în stare de vibraţie excitată. Liniile de la frecvenţă scăzută, liniile Stokes, corespund la $\Delta\upsilon = +1$. În spectrele moleculelor în fază gazoasă, peste aceste linii se suprapune o structură de ramură provenită din tranziţiile de rotaţie simultane care însoţesc excitarea vibraţională (Fig. 16.44). Regulile de selecţie sunt $\Delta J = 0, \pm 2$ (ca în spectroscopia Raman de rotaţie pură) şi conduc la **ramura O** ($\Delta J = -2$), **ramura Q** ($\Delta J = 0$) şi **ramura S** ($\Delta J = +2$):

$$\tilde{\nu}_O(J) = \tilde{\nu} + 2B - 4BJ \quad \tilde{\nu}_Q(J) = \tilde{\nu} \quad \tilde{\nu}_S(J) = \tilde{\nu} + 6B + 4BJ \qquad (49)$$

Notăm că, spre deosebire de spectroscopia în infraroşu, se obţine o ramură Q pentru toate moleculele liniare. Spectrul pentru CO, de exemplu, este arătat în Fig. 16.45: structura ramurii Q provine din diferenţele constantelor de rotaţie ale stărilor de vibraţie superioară şi inferioară.



Informaţiile obţinute din spectrele Raman de vibraţie se adaugă la cele obţinute din spectroscopia în infraroşu pentru că pot fi studiate şi moleculele diatomice homonucleare. Spectrele pot fi interpretate prin constante de forţă, energii de disociere şi lungimi de legătură, unele informaţii obţinute fiind trecute în tabelul 16.2.

VIBRAŢIILE MOLECULELOR POLIATOMICE

Pentru o moleculă diatomică există un singur mod de vibraţie, întinderea legăturii. În molecula poliatomică există mai multe moduri, întrucât legăturile se pot întinde, iar unghiurile se pot deforma.

16.13. Moduri normale

Începem prin calcularea numărului total de moduri de vibraţie ale unei molecule poliatomice formată din N atomi. Se va vedea apoi că putem alege combinaţii ale acestor deplasări atomice, care dau cea mai simplă descriere a vibraţiilor unei molecule.

Numărul de moduri de vibraţie

Pentru o moleculă neliniară formată din N atomi, există $3N - 6$ moduri de vibraţie independente. Dacă molecula este liniară, atunci există $3N - 5$ moduri de vibraţie independente.

JUSTIFICARE

Numărul total de coordonate necesar pentru a specifica poziţiile a N atomi este $3N$. Fiecare atom îşi poate schimba poziţia prin variaţia uneia din cele trei coordonate ale sale (x, y şi z), astfel că numărul total de deplasări disponibile este $3N$. Aceste deplasări pot fi grupate pe considerente fizice. De exemplu, trei coordonate sunt necesare pentru a specifica poziţia centrului de masă al moleculei, deci trei din aceste deplasări corespund mişcării de translaţie a moleculei ca un întreg. Cele $3N - 3$ moduri rămase sunt moduri "interne" (netranslaţionale) ale moleculei.

Pentru a specifica orientarea unei molecule liniare în spaţiu sunt necesare două unghiuri: practic, trebuie date numai latitudinea şi longitudinea direcţiei în care este orientată axa moleculară (Fig. 16.46a). Pentru o moleculă neliniară sunt necesare însă trei unghiuri pentru a specifica orientarea moleculei în jurul direcţiei definite de latitudine şi logitudine (Fig. 16.46b). Prin urmare, două (pentru linare) şi trei (pentru neliniare) din cele $3N - 3$ deplasări interne sunt pentru rotaţie. Mai rămân $3N - 5$ (pentru liniare) sau $3N - 6$ (pentru neliniare) deplasări relative ale atomilor unii faţă de alţii: acestea sunt modurile de vibraţie. Rezultă că numărul de moduri de vibraţie N_{vib} este de $3N - 5$ pentru molecule liniare şi $3N - 6$ pentru molecule neliniare.

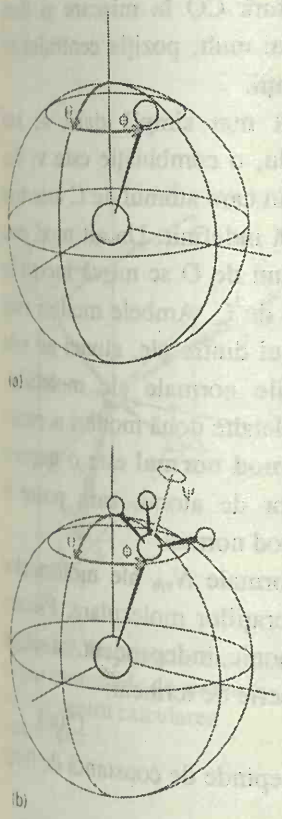


Fig. 16.46. Specificarea centrului de masă al unei molecule foloseşte până la trei grade de libertate. (a) Orientarea unei molecule liniare necesită specificarea a două unghiuri. (b) Orientarea unei molecule neliniare necesită specificarea a trei unghiuri.

Astfel, H_2O este o moleculă triatomică neliniară şi are trei moduri de vibraţie (şi trei moduri de rotaţie); CO_2 este o moleculă triatomică liniară şi are patru moduri de vibraţie (şi doar două moduri de rotaţie). O moleculă de dimensiuni medii ca naftalina ($C_{10}H_8$) are 48 moduri de vibraţie distincte.

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

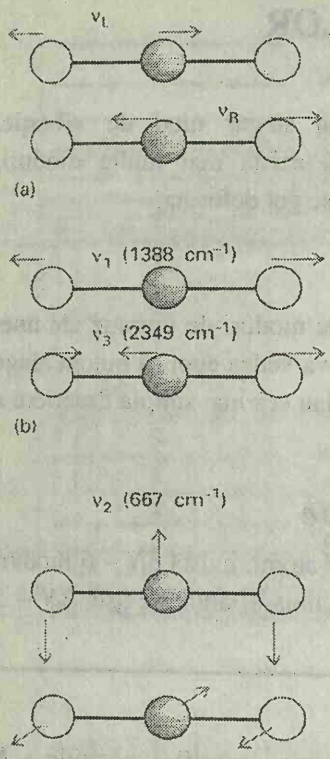


Fig. 16.47. Diferite descrieri ale vibraţiilor pentru CO_2. (a) Modurile de întindere nu sunt independente şi dacă o grupă CO este excitată, cealaltă începe să vibreze. (b) Întinderile simetrice şi antisimetrice sunt independente şi una poate fi excitată fără să o afecteze pe cealaltă; acestea sunt moduri normale. Cele două mişcări de deformare perpendiculare sunt tot moduri normale.

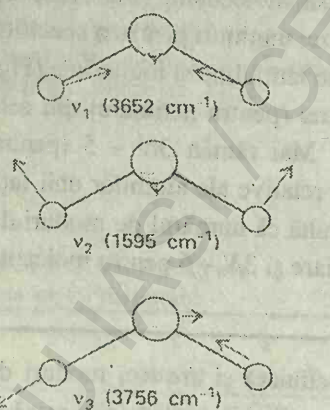


Fig. 16.48. Cele trei moduri normale ale H_2O. Modul ν_2 este predominant de deformare şi apare la un număr de undă mai mic decât celelalte două.

Combinaţii de deplasări

Etapa următoare este de a găsi cea mai bună descriere a modurilor.

O alegere pentru cele patru moduri ale CO_2, de exemplu, poate fi aceea redată în Fig. 16.47a. Diagrama arată întinderea unei legături (modul ν_L), întinderea celeilalte (ν_R) şi cele două moduri de deformare (ν_2) perpendiculare (din Fig. 16.47c). Această descriere, când este posibilă, are un dezavantaj: dacă este excitată vibraţia unei legături CO din Fig. 16.47a, mişcarea atomului de C pune şi cealaltă legătură CO în mişcare şi deci energia trece înainte şi înapoi între ν_L şi ν_R. Mai mult, poziţia centrului de masă al moleculei variază în timpul fiecărei vibraţii.

Descrierea mişcării de vibraţie este mult mai simplă dacă se iau combinaţiile liniare ale lui ν_L şi ν_R. De exemplu, o combinaţie este ν_1 din Fig. 16.47b: aceasta este **întinderea simetrică**, în care atomul de C este tras simultan din fiecare parte, iar mişcarea continuă indefinit. Un alt mod este ν_3, **întindere antisimetrică**, în care cei doi atomi de O se mişcă mereu în acelaşi sens şi în sens contrar mişcării atomului de C. Ambele moduri sunt independente, în sensul că, dacă este excitat unul dintre ele, atunci nu este excitat şi celălalt. Ele sunt două din modurile normale ale moleculei, deplasări de vibraţie colective, independente. Celelalte două moduri normale sunt modurile de deformare ν_2. În general, un **mod normal** este o mişcare sincronă, independentă a atomilor sau grupelor de atomi, care poate fi excitată fără a conduce la excitarea oricărui alt mod normal.

Cele patru moduri ale CO_2 şi modurile normale N_{vib} ale moleculelor poliatomice, în general, sunt cheia descrierii vibraţiilor moleculare. Fiecare mod normal se comportă ca un oscilator armonic independent (dacă se neglijează anarmonicităţile) şi deci fiecare are o serie de termeni:

$$G_Q(\upsilon) = (\upsilon + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu}_Q \qquad (50a)$$

unde $\tilde{\nu}_Q$ este numărul de undă al modului Q şi depinde de constanta de forţă k_Q şi de masa efectivă μ_Q a modului cu:

$$\tilde{\nu}_Q = \frac{\omega_Q}{2\pi c} \quad \text{şi} \quad \omega_Q = \left(\frac{k_Q}{\mu_Q}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (50b)$$

Masa efectivă a modului este o măsură a masei care oscilează prin vibraţie şi, în general, este o funcţie complicată de masele atomilor. De exemplu, la întinderea simetrică a CO_2, atomul de C este fix, iar masa efectivă depinde numai de masele atomilor de O. La întinderea antisimetrică şi la deformări, toţi cei trei atomi se deplasează şi deci contribuie la masa efectivă.

În Fig. 16.48 sunt arătate cele trei moduri normale ale H_2O: notăm că modul predominant de deformare (ν_2) are o frecvenţă mai mică decât celelalte, care sunt preponderent moduri de întindere. În general, frecvenţele modurilor de deformare sunt mai mici decât ale modurilor de întindere. Trebuie remarcat de asemenea că numai în cazuri speciale (ca molecula de CO_2) există moduri normale de întindere pură sau de deformare pură. În general, un mod normal este o mişcare compusă de întindere şi deformări

simultane ale legăturilor. O altă constatare este că atomii grei se deplasează în general mai puţin în modurile normale decât atomii uşori.

Specii de simetrie ale modurilor normale

Una din cele mai eficiente metode de lucru cu modurile normale, în special ale moleculelor complexe, este clasificarea lor după simetrie. Fiecare mod normal trebuie să aparţină la una din speciile de simetrie discutate în capitolul 15.

Exemplul 16.9. *Identificarea speciilor de simetrie ale unui mod normal*

Să se stabilească speciile de simetrie ale modurilor normale de vibraţie pentru CH_4.

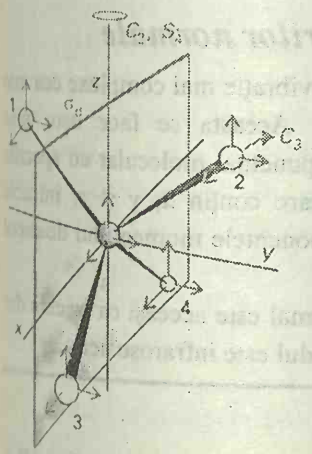


Fig. 16.49. Deplasările atomice ale CH_4 şi elementele de simetrie folosite pentru calcularea caracterelor.

Metoda. Procedeul începe prin precizarea speciilor de simetrie ale reprezentărilor ireductibile conţinute de toate cele $3N$ deplasări ale atomilor, folosind caracterele grupului punctual molecular. Aceste caractere se găsesc (după cum s-a explicat în exemplul 15.3) considerând 1 dacă deplasarea nu este schimbată printr-o operaţie de simetrie, –1 dacă ea schimbă semnul şi 0 dacă este transformată într-o altă deplasare. Se scad apoi speciile de simetrie de translaţie. Deplasările de translaţie conţin aceleaşi specii de simetrie ca x, y şi z şi pot fi obţinute din coloanele din dreapta ale tabelului de caractere. În final, se scad speciile de simetrie de rotaţie, care de asemenea sunt date în tabelul de caractere.

Rezolvare. Există $3\times5 = 15$ deplasări posibile, dintre care $3\times5 - 6 = 9$ sunt vibraţii. Ne referim la Fig. 16.49. Prin aplicarea lui E nu se modifică nici o deplasare a coordonatelor şi deci caracterul este 15. Cu C_3 nici o deplasare nu rămâne neschimbată şi deci caracterul este 0. La o rotaţie C_2 deplasarea z a atomului central rămâne neschimbată, în timp ce ambele componente x şi y îşi schimbă semnul. Prin urmare, $\chi(C_2) = 1 - 1 - 1 + 0 + \ldots = -1$. La operaţia S_4 deplasarea z a atomului central este inversată şi deci $\chi(S_4) = -1$. La σ_d deplasările x şi z ale C, H_3 şi H_4 rămân neschimbare, iar deplasarea y este inversată, prin urmare $\chi(\sigma_d) = 3 + 3 - 3 = 3$. Caracterele sunt prin urmare 15 0 –1 –1 3, corespunzând la $A_1 + E + T_1 + 3T_2$. Translaţiile conţin specia T_2, iar rotaţiile T_1. Prin urmare, vibraţiile conţin $A_1 + E + 2T_2$.

Comentariu. Modurile respective sunt ilustrate în Fig. 16.50. Se va vedea imediat că analiza simetriei dă un mod rapid de precizare a modurilor active.

Exerciţiul E16.9. Să se stabilească speciile de simetrie ale modurilor normale ale H_2O. $[2A_1 + B_2]$

16.14. Spectre de vibraţie ale moleculelor poliatomice

Regula de selecţie generală pentru activitatea în infraroşu este ca *mişcarea corespunzătoare unui mod normal să fie însoţită de variaţia*

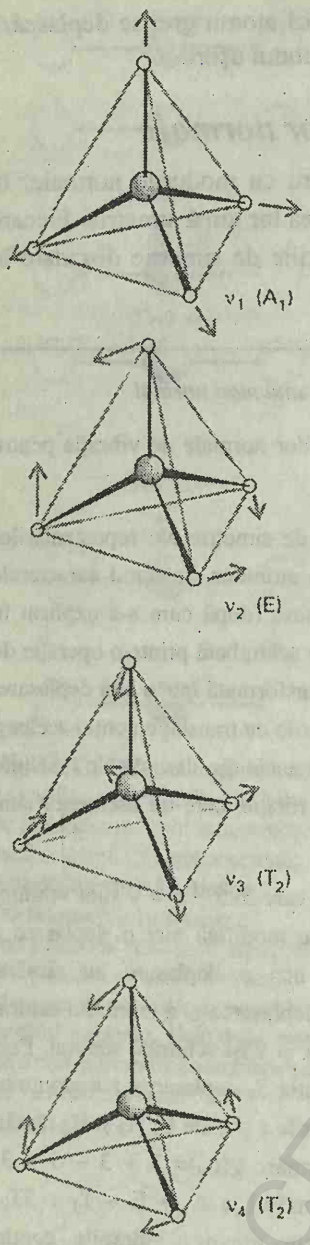


Fig. 16.50. Modurile normale tipice de vibraţie ale unei molecule tetraedrice. De fapt, există două moduri ale speciei de simetrie E şi trei moduri din specia de simetrie T_2.

momentului de dipol. Uneori se poate observa imediat dacă este aşa. De exemplu, întinderea simetrică a CO_2 lasă neschimbat momentul de dipol (la zero, vezi Fig. 16.47) şi deci acest mod este inactiv în infraroşu. Întinderea antisimetrică însă modifică momentul de dipol, întrucât molecula devine nesimetrică în timpul vibraţiei şi deci acest mod este infraroşu activ. Întrucât variaţia momentului de dipol este paralelă cu axa figurii, tranziţiile provenite din acest mod sunt clasificate ca **benzi paralele** din spectru. Ambele moduri de deformare sunt active în infraroşu: ele sunt însoţite de o variaţie a dipolului perpendiculară pe axa figurii şi de aceea conduc la o bandă **perpendiculară** în spectru. Ultimele benzi elimină liniaritatea moleculei şi ca urmare se observă o ramură Q; benzile paralele nu prezintă o ramură Q.

Simetria şi activitatea modurilor normale

Pentru precizarea activităţii modurilor de vibraţie mai complexe cea mai bună căle este folosirea teoriei grupurilor. Aceasta se face uşor prin verificarea tabelului de caractere al grupului punctual molecular cu speciile de simetrie ale reprezentărilor ireductibile care conţin x, y şi z, întrucât acestea sunt specii de simetrie şi pentru componentele momentului de dipol electric. Regula se aplică astfel:

Dacă specia de simetrie a unui mod normal este aceeaşi ca oricare din speciile de simetrie x, y sau z, atunci modul este infraroşu activ.

JUSTIFICARE

Regula se bazează pe forma dipolului tranziţiei între funcţia de undă a stării fundamentale de vibraţie ψ_0 şi prima stare excitată ψ_1:

$$\mu_{10} = -e\int \psi_1 x \psi_0 d\tau$$

pentru componenta x, cu expresii similare pentru celelalte două componente ale momentului de tranziţie. Funcţia de undă a stării fundamentale de vibraţie este o funcţie gaussiană de forma e^{-x^2} şi deci este simetrică în x. Funcţia de undă pentru prima stare excitată va da o integrală nenulă numai dacă este proporţională cu x, pentru că atunci integrantul este proporţional cu x^2 şi nu cu xy sau xz. În consecinţă, funcţia de undă a stării excitate trebuie să aibă aceeaşi simetrie cu deplasarea x.

Exemplul 16.10. *Identificarea modurilor infraroşu active*

Care dintre modurile CH_4 sunt infraroşu active?

Metoda. Ne vom referi la tabelul de caractere T_d pentru a stabili speciile de simetrie ale lui x, y şi z şi se folseşte apoi regula dată mai sus.

Rezolvare. Specia de simetrie a lui x, y şi z este T_2. În exemplul 16.9 s-a găsit că speciile de simetrie ale modurilor normale sunt $A_1 + E + 2T_2$. Prin urmare, numai modurile T_2 sunt infraroşu active.

BCU IAŞI CENTRUL DE CARTE

Comentariu. Distorsiunile care însoţesc aceste moduri conduc la un moment de dipol variabil. Modul A_1, care este inactiv, este modul de "respiraţie" simetric al moleculei.

Exerciţiul E16.10. Care din modurile normale ale H_2O sunt infraroşu active?

[Toate trei]

Forma spectrului

Modurile active se supun regulii de selecţie specifică $\Delta\tilde{\nu}_Q = \pm 1$, şi deci numărul de undă al **tranziţiei fundamentale** (prima armonică) a fiecărui mod activ este $\tilde{\nu}_Q$. Din analiza spectrului se poate obţine o descriere asupra rigidităţii diferitelor părţi ale moleculei, adică se poate stabili **câmpul** său **de forţe**, deci setul de constante care corespund tuturor deplasărilor atomilor.

Peste această schemă simplă se suprapun complicaţiile provenite din anarmonicităţi şi efectele rotaţiei moleculare. Foarte frecvent proba este un lichid sau un solid, când moleculele nu se pot roti liber. Într-un lichid, de exemplu, o moleculă se poate roti doar câteva grade înainte să fie ciocnită de alta şi deci îşi schimbă frecvent starea de rotaţie. Această variaţie aleatoare a orientărilor se numeşte **rostogolire.**

Viaţa stărilor de rotaţie este foarte scurtă în lichide şi deci energiile de rotaţie nu sunt definite. Au loc ciocniri cu o frecvenţă de 10^{13} s^{-1} şi chiar dacă numai 10% din acestea reuşesc să ciocnească molecula într-o altă stare de rotaţie se poate ajunge la o lărgire datorită timpului de viaţă (ec. 18) de peste 1 cm^{-1}. Structura de rotaţie a spectrului de vibraţie este estompată de acest efect şi deci spectrul infraroşu al moleculelor în faze condensate constă de obicei din linii largi care cuprind întreg domeniul spectrului rezolvat în fază gazoasă şi nu prezintă nici o structură de ramură.

O aplicaţie foarte importantă a spectroscopiei în infraroşu pentru probe în fază condensată, pentru care estomparea structurii de rotaţie în urma ciocnirilor întâmplătoare este o simplificare binevenită, este la analiza chimică. Spectrele de vibraţie ale diferitelor grupe dintr-o moleculă conduc la absorbţii la frecvenţe caracteristice. Intensităţile lor sunt aproximativ transferabile între molecule. În consecinţă, moleculele dintr-o probă pot fi de regulă identificate prin examinarea spectrului lor în infraroşu şi explicarea tuturor benzilor pe baza unui tabel de frecvenţe şi intensităţi caracteristice (Tabel 16.3 şi Fig. 16.51).

Tabel 16.3. Numere de undă de vibraţie caracteristice, $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

C–H întindere	2850-2960
C–H deformare	1340-1465
C–C întindere	700-1250
C≡C întindere	1620-1680

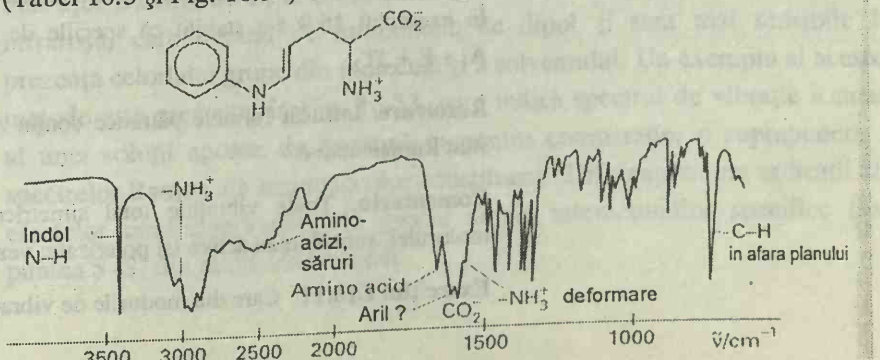


Fig. 16.51. Spectrul de absorbţie în infraroşu al unui aminoacid, cu o atribuire parţială.

16.15. Spectre Raman de vibraţie ale moleculelor poliatomice

Studiul spectrelor Raman ale speciilor poliatomice a cunoscut o nouă amploare în ultimii ani ca urmare a folosirii laserilor. Chimiştii anorganicieni folosesc frecvent spectrele Raman pentru a identifica speciile prezente într-un amestec de reacţie. Intensităţile pot fi folosite pentru determinarea concentraţiilor, din care pot fi calculate constantele de echilibru şi constantele de viteză. Geochimiştii folosesc performanţele spectroscopiei Raman pentru a studia speciile la temperaturi şi presiuni ridicate, iar electrochimiştii efectuează studii detaliate asupra soluţiilor de electroliţi, privind existenţa perechilor de ioni şi structura interfeţelor electrod-soluţie. Folosirea sondelor Raman din fibre optice a permis aplicarea tehnicii în locuri dificil de atins.

Modurile normale de vibraţie ale moleculelor sunt Raman active dacă sunt însoţite de variaţia polarizabilităţii. Uneori este destul de dificil de stabilit când poate avea loc această variaţie. De exemplu, întinderea simetrică a CO_2 dilată şi contractă alternativ molecula, dar această mişcare schimbă polarizabilitatea sa şi deci modul este Raman activ. Celelalte moduri ale CO_2 lasă neschimbată polarizabilitatea şi deci sunt Raman inactive.

Aspecte de simetrie al tranziţiilor Raman

Teoria grupurilor oferă o metodă explicită pentru precizarea activităţii Raman a unui mod normal. În acest caz, se notează speciile de simetrie ale formelor pătratice (x^2, xy, etc.) trecute în tabelul de caractere (ele se transformă în acelaşi fel ca polarizabilităţile) şi se foloseşte apoi regula următoare:

Dacă specia de simetrie a unui mod normal este aceeaşi cu specia de simetrie a unei forme pătratice, atunci modul este Raman activ.

Exemplul 16.11. *Identificarea modurilor normale Raman active*

Care din vibraţiile din CH_4 sunt Raman active?

Metoda. Se adoptă regula specificată mai sus şi se foloseşte tabelul de caractere T_d. În exemplul 16.9 s-a stabilit că speciile de simetrie ale modurilor normale sunt $A_1 + E + 2T_2$.

Rezolvare. Întrucât formele pătratice conţin $A_1 + E + T_2$, toate modurile normale sunt Raman active.

Comentariu. Toate vibraţiile total simetrice, indiferent de grupul punctual al moleculei, sunt Raman active (şi polarizate; vezi mai jos).

Exerciţiul E16.11. Care din modurile de vibraţie ale H_2O sunt Raman active?

[Toate trei]

BCU IASI / CENTRUL DE DOCUMENTARE

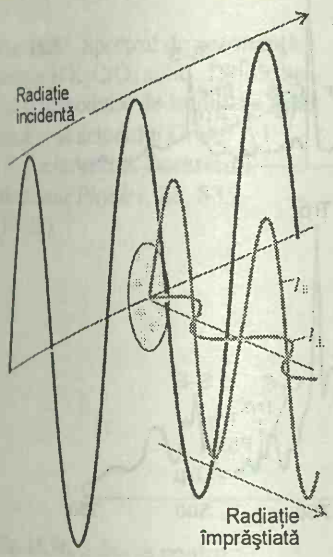


Fig. 16.52. Definirea planelor folosite pentru specificarea raportului de depolarizare ρ din împrăştierea Raman.

Regula de excluziune ajută de asemenea la precizarea modurilor active:

Dacă molecula are un centru de inversiune, atunci nici un mod nu poate fi activ atât în infraroşu, cât şi în Raman.

(Un mod poate fi inactiv în ambele metode). Întrucât de multe ori se poate stabili intuitiv dacă un mod schimbă momentul de dipol molecular, se poate folosi această regulă pentru a identifica modurile Raman inactive. Regula se aplică la CO_2, dar nu la H_2O sau CH_4 pentru că ele nu au un centru de inversiune.

Depolarizarea

Se poate uşura atribuirea liniilor Raman la diferite moduri de vibraţie considerând starea de polarizare a luminii împrăştiate. **Raportul de depolarizare** ρ al unei linii este raportul intensităţilor luminii împrăştiate cu o polarizare perpendiculară şi paralelă pe planul de polarizare al radiaţiei incidente (Fig. 16.52):

$$\rho = \frac{I_\perp}{I_{||}} \qquad (51)$$

Dacă lumina emergentă nu este polarizată, atunci cele două intensităţi sunt identice, iar ρ tinde către 1; dacă lumina păstrează polarizarea sa iniţială, atunci $I_\perp = 0$ şi deci $\rho = 0$. Vom spune că o linie este **depolarizată** dacă ρ se apropie de 0,75 şi **polarizată** dacă are ρ mai mic de 0,75. O regulă generală este aceea că numai vibraţiile total simetrice conduc la linii polarizate, în care se păstrează în mare măsură polarizarea incidentă. Vibraţiile care nu sunt total simetrice conduc la linii depolarizate, întrucât radiaţia incidentă poate conduce şi la radiaţie în direcţie perpendiculară. Aceasta înseamnă că, dacă se observă spectrul Raman cu un filtru polarizant (o "placă semiundă") mai întâi paralel şi apoi perpendicular pe polarizarea fasciculului incident, intensitatea liniilor polarizate va apare semnificativ mai redusă şi deci aceste linii pot fi atribuite vibraţiilor simetrice.

Aplicaţii

Una din aplicaţiile spectroscopiei Raman este determinarea formei moleculelor simetrice ca XeF_4 (D_{4h}) şi SF_6 (O_h). O altă aplicaţie foloseşte faptul că intensităţile tranziţiilor Raman care depind de polarizabilităţi sunt mai uşor transferate de la o moleculă la alta decât intensităţile spectrelor în infraroşu, care depind de momentele de dipol şi sunt mai sensibile la prezenţa celorlalte grupe din moleculă şi a solventului. Un exemplu al acestei metode este prezentat în Fig. 16.53, care indică spectrul de vibraţie Raman al unei soluţii apoase de lisozimă şi pentru comparaţie, o suprapunere a spectrelor Raman ale aminoacizilor constituenţi. Diferenţele sunt indicaţii ale efectelor conformaţionale, de mediu şi ale interacţiunilor specifice (ex. puntea S–S) din molecula enzimei.

BCU IAŞI / CENTRUL VECHI

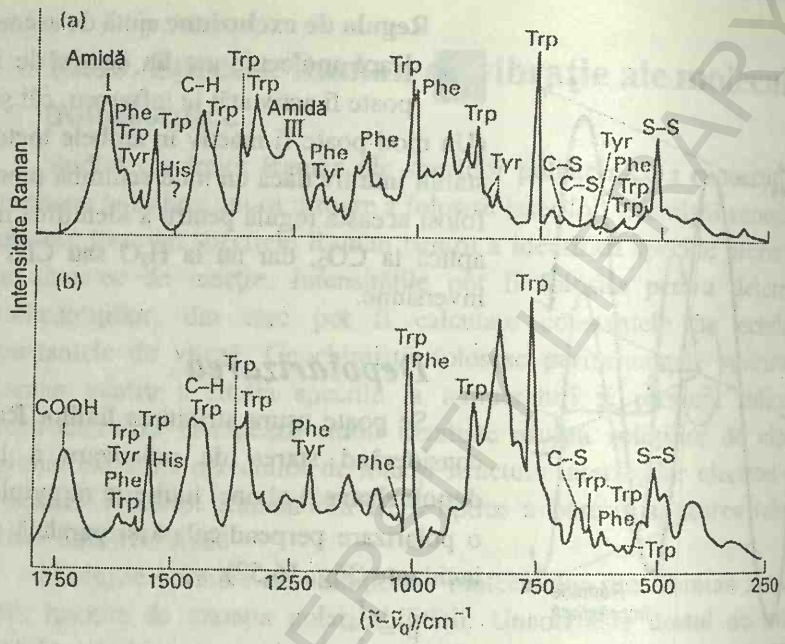


Fig. 16.53. Spectrul Raman de vibraţie al lisozimei în apă şi suprapunerea spectrelor Raman ale aminoacizilor constituenţi. (Din *Raman Spectroscopy*, D.A. Long, 1977, McGraw-Hill Inc. Folosit cu permisiunea companiei McGraw-Hill Book.)

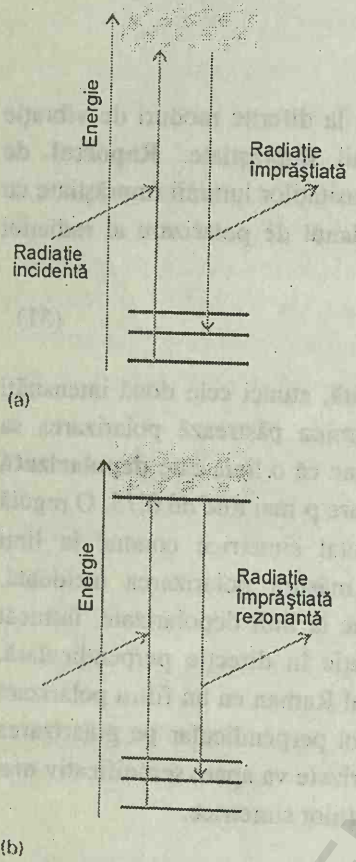


Fig. 16.54. (a) În spectroscopia Raman convenţională, radiaţia incidentă nu corespunde cu frecvenţa de absorbţie a moleculei. (b) Totuşi, în efectul de rezonanţă Raman, radiaţia incidentă are o frecvenţă care coincide cu o tranziţie moleculară.

Spectre de rezonanţă Raman

O modificare a efectului Raman de bază implică folosirea radiaţiei incidente, care practic coincide cu frecvenţa unei tranziţii electronice a probei (Fig. 16.54). Tehnica se numeşte **spectroscopie de rezonanţă Raman**. Ea se caracterizează printr-o intensitate mult mai mare a radiaţiei împrăştiate şi, întrucât numai câteva moduri de vibraţie contribuie la împrăştiere, se obţine un spectru Raman mult simplificat. În Fig. 16.55 este prezentat spectrul de rezonanţă Raman al cromatului de potasiu solid. Cele nouă maxime identificate sunt liniile Stokes care corespund excitaţiei modului de vibraţie simetrică al ionului tetraedric CrO_4^{2-} şi transferul de până la nouă cuante de vibraţie în timpul ciocnirii ion-foton. Intensitatea mare a tranziţiilor de rezonanţă Raman se foloseşte pentru studiul ionilor metalici din macromoleculele biologice (ca fierul în hemoglobină şi citocromii sau cobaltul în vitamina B), prezente în concentraţii atât de mici, încât nu se pot detecta prin spectroscopia Raman convenţională.

Spectroscopia Raman anti-Stokes coerentă

Intensitatea tranziţiilor Raman poate fi amplificată prin **spectroscopia Raman anti-Stokes coerentă** (CARS, Fig. 16.56). Tehnica se bazează pe faptul că, la trecerea a două fascicule laser de frecvenţe ν_1 şi ν_2 printr-o probă, acestea se amestecă şi conduc la radiaţii de frecvenţe diferite, dintre care una este:

$$\nu' = 2\nu_1 - \nu_2$$

Presupunem că ν_2 variază până coincide cu una din liniile Stokes din probă, adică una cu frecvenţa $\nu_1 - \Delta\nu$; atunci emisia coerentă va avea frecvenţa:

$$\nu' = 2\nu_1 - (\nu_1 - \Delta\nu) = \nu_1 + \Delta\nu$$

BCU IAŞI CENTRUL DE VECHIME LIBRARY

care este frecvenţa liniei anti-Stokes corespunzătoare. Această radiaţie coerentă formează un fascicul îngust de înaltă intensitate.

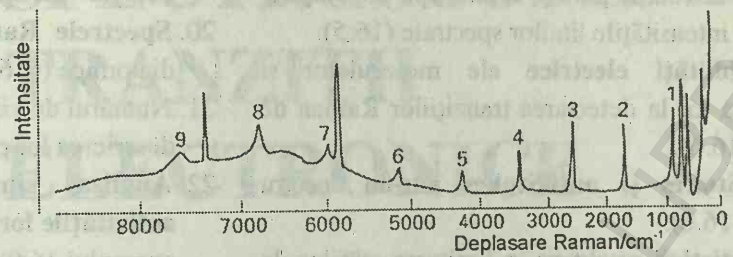


Fig. 16.55. Spectrul de rezonanţă Raman al K_2CrO_4 solid. Liniile se datoresc modului de întindere total simetric al anionului CrO_4^{2-}. (W. Kiefer şi H.J. Bernstein, *Molecular Physics*, **23**, 835 (1972).)

Avantajul tehnicii CARS este acela că poate fi folosită pentru studierea tranziţiilor Raman în prezenţa radiaţiei de fond necoerentă şi astfel poate fi utilizată pentru observarea spectrelor Raman ale speciilor în flacără. Intensităţile tranziţiilor pot fi atunci interpretate prin temperaturile diferitelor regiuni ale flăcării.

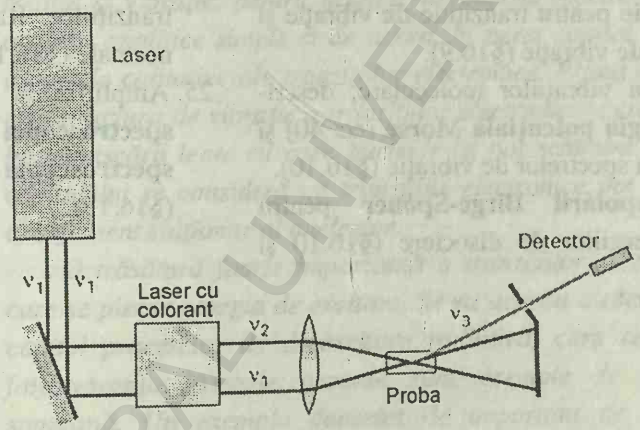


Fig. 16.56. Schema pentru experimentul CARS.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Clasificarea spectrelor ca **emisie, absorbţie** şi **Raman** şi tehnici experimentale folosite pentru studierea acestora (§16.1).
2. Principii generale ale **spectroscopiei cu trasformată Fourier** (§16.1).
3. **Legea Beer-Lambert** (ec. 5) pentru diminuarea intensităţii la trecerea radiaţiei printr-un mediu absorbant.
4. **Probabilităţi de tranziţie Einstein** şi coeficienţi de **absorbţie şi emisie stimulată** precum şi de **emisie spontană** (§16.2).
5. **Reguli de selecţie generale** şi **reguli de selecţie specifice** ale tranziţiilor (§16.2).
6. Contribuţii la **lăţimea liniilor** spectrale (§16.3), în particular **lărgirea Doppler** şi **lărgirea prin timpul de viaţă** (ec.18).
7. Principii ale **spectroscopiei Lamb-dip** (§16.3).
8. **Nivelele de energie de rotaţie** ale **rotatorilor rigizi** (§16.4) în funcţie de **momentele de inerţie** ale moleculelor şi **constantele lor de rotaţie** (rotatori sferici: ec. 22; rotatori simetrici: ec. 24; rotatori liniari: ec. 25).
9. **Efectul Stark** asupra energiilor de rotaţie ale moleculelor polare în câmp electric (ec. 26).
10. Efectul de **distorsiune centrifugală** asupra nivelelor de energie de rotaţie ale moleculelor (ec. 27).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11. **Reguli de selecţie** şi momente de tranziţie pentru tranziţiile de rotaţie pură şi contribuţia populaţiilor stărilor la intensităţile liniilor spectrale (16.5).
12. **Polarizabilităţi electrice** ale moleculelor şi contribuţia lor la detectarea tranziţiilor Raman de rotaţie (§16.6).
13. **Liniile Stokes** şi **anti-Stokes** într-un spectru Raman (§16.6).
14. Rolul **statisticii nucleare** în limitarea stărilor de rotaţie pe care le pot ocupa moleculele (§16.7) şi existenţa *orto* şi *para*-**hidrogenului**.
15. **Aproximaţia armonică** pentru descrierea vibraţiilor moleculelor (§16.8) şi **termenii vibraţionali** ai unei molecule diatomice (ec. 38).
16. **Reguli de selecţie** pentru tranziţiile de vibraţie şi forma spectrului de vibraţie (§16.9).
17. **Anarmonicitatea** vibraţiilor moleculare, descrierea sa prin **energia potenţială Morse** (ec. 40) şi efectul său asupra spectrelor de vibraţie (§16.10).
18. Folosirea **extrapolării Birge-Sponer** pentru determinarea energiilor de disociere (§16.10 şi exemplul 16.8).
19. Forma **ramurilor P, Q şi R** din spectrele de **rotaţie-vibraţie** (§16.11).
20. **Spectrele Raman de vibraţie** ale moleculelor diatomice (§16.12).
21. Numărul de vibraţii ale moleculelor poliatomice şi descrierea lor prin **moduri normale** (§16.13).
22. **Analiza simetriei** modurilor normale şi **activităţile lor în infraroşu şi Raman** (§16.13 şi exemplul 16.9).
23. Trăsături caracteristice ale spectrelor de vibraţie ale moleculelor poliatomice (§16.14).
24. **Regula de excluziune** pentru moleculele centrosimetrice (§16.15) şi informaţiile obţinute din **raportul de depolarizare** (ec. 51) al tranziţiilor Raman asupra simetriei modurilor normale (§16.15).
25. Amplificarea intensităţii liniilor Raman prin **spectroscopia de rezonanţă Raman** şi **spectroscopia Raman anti-Stokes** coerentă (§16.15).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

17 SPECTROSCOPIE 2 TRANZIŢII ELECTRONICE

Caracteristicile tranziţiilor electronice
17.1. Structura vibraţională
17.2. Tipuri specifice de tranziţii

Evoluţia stărilor excitate electronic
17.3. Fluorescenţa şi fosforescenţa
17.4. Disociere şi predisociere

Laseri
17.5. Principii generale ale acţiunii laserilor
17.6. Laseri uzuali
17.7. Aplicaţii ale laserilor în chimie

Spectroscopia fotoelectronică
17.8. Principiul metodei
17.9. Spectroscopia fotoelectronică în ultraviolet
17.10. Spectroscopia fotoelectronică de raze X

Verificarea cunoştinţelor

In acest al doilea capitol de spectroscopie se examinează energiile cele mai înalte, de care sunt interesaţi îndeosebi chimiştii, în care se deplasează electronii dintr-o parte a moleculei în alta. Spre deosebire de tranziţiile de rotaţie şi vibraţie, pentru nivelele de energie electronice nu se pot obţine expresii analitice simple şi de aceea, în acest capitol ne vom concentra pe aspectele calitative ale tranziţiilor electronice. Prima dintre aceste trăsături este structura de vibraţie a tranziţiilor electronice, care poate fi explicată pe baza mişcării lente cu care nucleele îşi pot schimba poziţiile. În cuprinsul capitolului se consideră că tranziţiile electronice pot exista în cadrul unui aranjament staţionar al nucleelor.

O trăsătură foarte importantă a tranziţiilor electronice este modul în care se pierde energia de excitare. Se va acorda o atenţie deosebită în acest capitol proceselor de dezexcitare radiativă, care cuprind fluorescenţa şi fosforescenţa. Ambele procese sunt exemple de dezexcitare radiativă spontană. Un exemplu deosebit de important de dezexcitare radiativă stimulată este acela răspunzător de acţiunea laserilor şi se va arăta cum poate fi realizată şi folosită această emisie stimulată.

Un caz limită de absorbţie fotonică este fotoionizarea, în care un electron este complet expulzat dintr-o moleculă. Spectroscopia fotoelectronică foloseşte măsurarea energiilor cu care electronii sunt emişi din molecule pentru a construi descrierea detaliată a energiei orbitalilor şi rolul anumitor electroni în legătură. Prin urmare, este o tehnică experimentală pentru examinarea conceptelor întâlnite în capitolul 14.

Energiile necesare pentru a schimba distribuţia electronilor din molecule sunt de ordinul a câţiva electronvolţi (1 eV este echivalent cu cca. 8000 cm^{-1} sau 100 kJ/mol). În consecinţă, fotonii emişi sau absorbiţi când au loc astfel de tranziţii sunt situaţi în regiunile vizibil şi ultraviolet ale spectrului, care se întind de la cca. 14000 cm^{-1} pentru lumina roşie, la 25000 cm^{-1} pentru lumina violetă şi până la 50000 cm^{-1} pentru radiaţia ultravioletă (tabelul 17.1). În unele cazuri redistribuirea electronilor poate fi atât de puternică încât conduce la ruperea unei legături şi disocierea moleculei.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 17.1. Culoarea, frecvenţa şi energia luminii

Culoare	λ nm	ν 10^{14} Hz	E kJ/mol
Infraroşu	>1000	<3,0	<120
Roşu	700	4,3	170
Galben	580	5,2	210
Albastru	470	6,4	250
Ultraviolet	<300	>10	>400

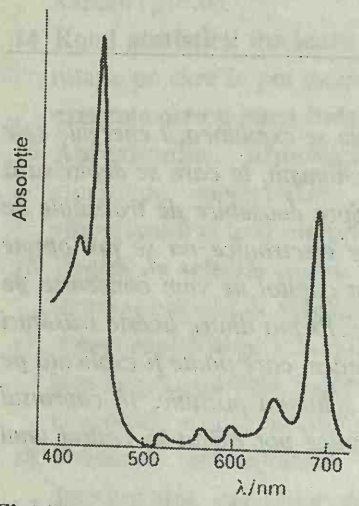


Fig. 17.1. Spectrul de absorbţie al clorofilei în regiunea vizibil. Notăm că absoarbe în regiunile roşu şi albastru şi că lumina verde nu este absorbită.

CARACTERISTICILE TRANZIŢIILOR ELECTRONICE

Nucleele dintr-o moleculă sunt supuse la forţe diferite după ce a avut loc o tranziţie electronică şi molecula poate răspunde printr-o vibraţie. **Structura vibraţională** rezultată a tranziţiilor electronice poate fi rezolvată pentru probe gazoase, dar în lichide sau solide liniile, de regulă, se suprapun şi conduc la o bandă largă, aproape nespecifică (Fig. 17.1). Peste tranziţiile de vibraţie care însoţesc tranziţia electronică dintr-o moleculă în fază gazoasă se suprapune o structură suplimentară de ramuri care provine din tranziţiile de rotaţie. Prin urmare spectrele electronice ale probelor de gaze sunt foarte complicate, dar bogate în informaţii.

17.1. Structura vibraţională

Lăţimea benzilor de absorbţie electronice din probe lichide poate fi consecinţa structurii lor vibraţionale, care de regulă este nerezolvată în soluţie. Această structură, care se poate rezolva în gaze sau în solvenţi nepolari (cu interacţiuni slabe) provine din tranziţiile de vibraţie care însoţesc excitaţia electronică.

Principiul Franck-Condon

Distribuţia intensităţilor relative ale structurii vibraţionale a unei tranziţii electronice poate fi explicată cu ajutorul principiului Franck-Condon:

Întrucât nucleele sunt mult mai mari decât electronii, o tranziţie electronică poate avea loc mult mai repede decât pot răspunde nucleele.

Ca urmare a tranziţiei, densitatea electronică se redistribuie rapid în regiuni noi ale moleculei şi se îndepărtează din altele, iar nucleele iniţial fixe sunt supuse brusc unui nou câmp de forţe. Ele răspund noii forţe începând să vibreze şi (în termeni clasici) să oscileze în jurul distanţei lor iniţiale, menţinută în timpul excitaţiei electronice rapide. Distanţa de echilibru staţionar al nucleelor din starea electronică iniţială devine prin urmare o distanţă staţionară de revenire (adică punctele unei vibraţii în care nucleele se află în poziţiile extreme ale oscilaţiei lor) în starea electronică finală (Fig. 17.2). Întrucât cadrul nuclear rămâne constant în timpul acestei excitaţii se poate imagina tranziţia ca o linie verticală în Fig. 17.2. Această linie verticală este originea expresiei de **tranziţie verticală**, folosită pentru a desemna o tranziţie electronică ce are loc fără schimbarea geometriei nucleare.

Versiunea mecanic-cuantică a principiului Franck-Condon perfecţionează această descriere prin calcularea intensităţii tranziţiilor pe diferite nivele de vibraţie ale moleculei excitate electronic. Înainte de absorbţie, molecula se află în starea de vibraţie minimă a celei mai joase stări electronice (Fig. 17.3). Forma funcţiei de undă de vibraţie arată că poziţia cea mai probabilă a nucleelor este la distanţa lor de echilibru R_e. În consecinţă, tranziţia electronică este cel mai probabil să aibă loc când

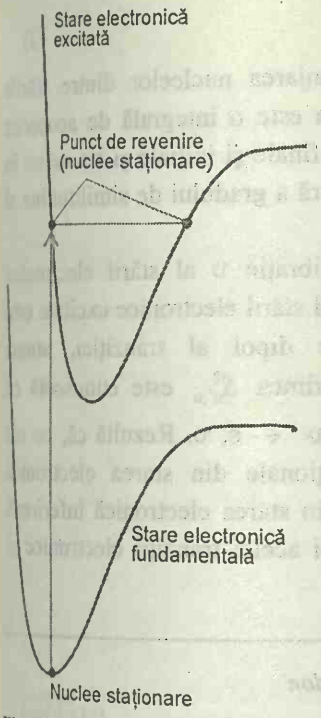


Fig. 17.2. Conform principiului Franck-Condon, tranziţia cea mai intensă are loc de la starea de vibraţie fundamentală la starea de vibraţie situată vertical deasupra sa. Au loc tranziţii şi la alte nivele de vibraţie, dar cu intensităţi mai scăzute.

nucleele au aceeaşi distanţă. Când are loc tranziţia, molecula este excitată în starea reprezentată de curba superioară.

Tranziţia verticală străpunge prin mai multe nivele de vibraţie ale stării electronice excitate. Nivelul marcat cu * este unul în care nucleele se situează cel mai probabil la aceeaşi distanţă iniţială R_e (întrucât funcţia de undă de vibraţie are acolo intensitatea maximă) şi deci această stare de vibraţie este starea cea mai probabilă pentru finalizarea tranziţiei. Dar ea nu este singura stare vibraţională finală, întrucât mai multe stări învecinate au o probabilitate apreciabilă de a găsi nucleele la distanţa R_e. Prin urmare, au loc tranziţii la toate stările vibraţionale din această regiune, dar cel mai intens la starea cu funcţia de undă vibraţională cu maximul cel mai apropiat de R_e.

Structura vibraţională a spectrului depinde de deplasarea relativă a celor două curbe de energie potenţială şi o lungă **progresie** de vibraţii este stimulată dacă cele două curbe de energie potenţială sunt apreciabil deplasate una faţă de cealaltă. Curba superioară este de obicei deplasată spre lungimi de legătură de echilibru mai mari, întrucât stările excitate electronic de regulă au caracter antiliant mai mare decât stările electronice fundamentale.

Distanţa dintre liniile de vibraţie ale unui spectru de absorbţie electronic depinde de energiile de vibraţie ale stării electronice superioare. Prin urmare, spectrele de absorbţie pot fi folosite pentru atribuirea câmpului de forţe şi a energiilor de disociere ale moleculelor excitate electronic (ex. printr-o diagramă Birge-Sponer, §16.10).

Factori Franck-Condon

Forma cantitativă a principiului Franck-Condon se deduce din expresia pentru momentul de dipol al tranziţiei, care după cum s-a arătat în §16.2, este o integrală de forma:

$$\mu_{fi} = -e\int \psi_f^* r \psi_i \, d\tau \qquad (1)$$

unde ψ_i şi ψ_f sunt funcţiile de undă iniţială şi, respectiv, finală ale sistemului. Intensitatea tranziţiei este proporţională cu pătratul modulului, $|\mu_{fi}|^2$, momentului de dipol al tranziţiei. La considerarea intensităţii unei tranziţii electronice corelată cu o tranziţie vibraţională se foloseşte faptul că funcţiile de undă ale stărilor iniţială şi finală sunt produsele funcţiilor de undă electronice şi vibraţionale respective. Adică, funcţia de undă totală pentru o stare electronică ψ_ε şi o stare vibraţională ψ_υ este $\psi_\varepsilon(r)\psi_\upsilon(R)$, unde r se referă la coordonatele electronice, iar R la coordonatele nucleare; ε notează starea electronică, iar υ notează starea vibraţională. Momentul de dipol al tranziţiei pentru excitarea ε', $\upsilon' \leftarrow \varepsilon$, υ este prin urmare aproximativ:

$$\begin{aligned}\mu_{fi} &= -e\int \psi_{\varepsilon'}^*(r)\psi_{\upsilon'}^*(R) r \psi_\varepsilon(r)\psi_\upsilon(R)\, d\tau_{elec} d\tau_{nuc} \\ &= -e\int \psi_{\varepsilon'}^*(r) r \psi_\varepsilon(r) d\tau_{elec} \int \psi_{\upsilon'}^*(R)\psi_\upsilon(R) d\tau_{nuc}\end{aligned}$$

Primul factor este o măsură a redistribuirii electronilor care are loc în timpul tranziţiei: ea este o măsură a impactului dipolar pe care tranziţia o efectuează asupra câmpului electromagnetic. Al doilea factor, care se scrie:

BCU IAŞI / CENTRUL DE CARTE

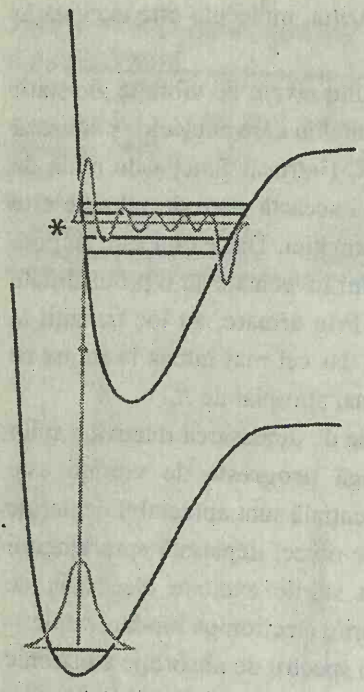


Fig. 17.3. În versiunea mecanic-cuantică a principiului Franck-Condon, molecula suferă o tranziţie spre starea vibraţională superioară, care seamănă cel mai mult cu funcţia de undă vibraţională a stării fundamentale de vibraţie din starea inferioară. Cele două funcţii de undă arătate aici au cea mai mare integrală de acoperire dintre toate stările de vibraţie ale stării electronice superioare şi deci sunt cele mai asemănătoare.

$$S_{\upsilon',\upsilon} = \int \psi^*_{\upsilon'}(R)\psi_{\upsilon}(R)\mathrm{d}\tau_{\mathrm{nuc}} \tag{2}$$

este o măsură a corespondenţei dintre aranjarea nucleelor dintre stările electronice inferioară şi superioară. Expresia este o integrală de acoperire între funcţiile de undă ale stării vibraţionale finale şi iniţiale şi s-a arătat în §14.3 că integralele de acoperire sunt o măsură a gradului de similitudine al funcţiilor de undă.

Întrucât tranziţia de la un nivel de vibraţie υ al stării electronice fundamentale către un nivel de vibraţie υ' al stării electronice excitate este proporţională cu pătratul momentului de dipol al tranziţiei, atunci intensitatea este proporţională cu $S^2_{\upsilon',\upsilon}$. Mărimea $S^2_{\upsilon',\upsilon}$ este cunoscută ca **factor Franck-Condon** pentru tranziţia $\varepsilon', \upsilon' \leftarrow \varepsilon, \upsilon$. Rezultă că, cu cât acoperirea funcţiei de undă a stării vibraţionale din starea electronică superioară cu funcţia de undă vibraţională din starea electronică inferioară este mai mare, cu atât intensitatea absorbţiei acelei tranziţii electronice şi simultan vibraţionale este mai mare.

Exemplul 17.1. *Calcularea factorului Franck-Condon*

Considerăm tranziţia de la o stare electronică la alta, lungimile legăturilor fiind R_e şi R_e', iar constantele lor de forţă egale. Să se calculeze factorul Franck-Condon pentru tranziţia 0–0 şi să se arate că tranziţia este cea mai intensă când legăturile sunt egale.

Metoda. Trebuie să calculăm $S_{0,0}$, integrala de acoperire a celor două funcţii de undă vibraţionale ale stării fundamentale. Diferenţa dintre funcţiile de undă de vibraţie armonice şi anarmonice este neglijabilă pentru $\upsilon = 0$ şi deci pot fi folosite funcţiile de undă ale oscilatorului armonic (ec.12.9).

Rezolvare. Se folosesc funcţiile de undă:

$$\psi_0 = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} e^{-y^2/2} \qquad \psi'_0 = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} e^{-y'^2/2}$$

unde $y = (R-R_e)/\alpha$ şi $y' = (R-R'_e)/\alpha$, cu $\alpha^2 = \hbar/(mk)^{1/2}$ (§12.5). Integrala de acoperire este:

$$S_{0,0} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi'_0(R)\psi_0(R)\mathrm{d}R = \frac{1}{\alpha\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}(y^2+y'^2)}\mathrm{d}R$$

Nu este dificil să se transforme această expresie în:

$$S_{0,0} = \frac{1}{\pi^{1/2}} e^{-(R_e-R'_e)^2/4\alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2}\mathrm{d}z, \quad \text{unde } \alpha z = R - \tfrac{1}{2}(R_e + R'_e)$$

Valoarea integralei este $\pi^{1/2}$. Prin urmare, integrala de acoperire este:

$$S_{0,0} = e^{-(R_e-R'_e)^2/4\alpha^2}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi intensitatea este proporţională cu $S^2_{0,0}$. Această mărime este egală cu 1 când $R_e = R'_e$ şi scade pe măsură ce creşte diferenţa între lungimile de echilibru ale legăturilor.

Comentariu. Pentru Br_2, R_e = 228 pm şi există o stare superioară cu R'_e = 266 pm. Luând numărul de undă vibraţional de 250 cm^{-1} se obţine $S^2_{0,0} = 5\times10^{-10}$ şi deci intensitatea tranziţiei 0–0 este de numai 5×10^{-10} faţă de aceea care ar exista în cazul în care curbele potenţiale ar fi exact situate una deasupra celeilalte şi de aceea este puţin probabil să fie observată.

Exerciţiul E17.1. Presupunem că funcţiile de undă vibraţionale pot fi aproximate prin funcţii dreptunghiulare cu lăţimea W şi W', centrate pe lungimile de echilibru ale legăturilor. Să se găsească factorul Franck-Condon corespunzător când centrele coincid şi $W' < W$. $[W'^2/W^2]$

17.2. Tipuri specifice de tranziţii

Absorbţia unui foton poate fi adesea urmărită la excitarea anumitor electroni sau a electronilor aparţinând unei grupe mici de atomi. De exemplu, dacă este prezentă o grupă carbonil (>C=O) de regulă se observă o absorbţie la cca. 290 nm, deşi poziţia sa precisă depinde de natura restului moleculei. Grupările cu absorbţii optice caracteristice se numesc **cromofori** (din limba greacă pentru cel care "aduce culoarea") iar prezenţa lor explică de multe ori culoarea substanţelor.

Tranziţii d-d

Cei cinci orbitali *d* ai unui nivel dat sunt degeneraţi într-un atom liber. Într-un complex al unui metal *d*, în care înconjurarea imediată a atomului nu mai este sferică, orbitalii *d* nu mai sunt toţi degeneraţi, iar electronii pot absorbi energie, efectuând tranziţii între ei. Într-un complex octaedric, ca $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$, cei cinci orbitali *d* ai atomului central sunt scindaţi în două seturi (1), un set triplu degenerat, notat t_{2g} şi altul dublu degenerat, notat e_g. Cei trei orbitali t_{2g} sunt situaţi sub cei doi orbitali e_g; separarea de energie dintre ei se notează Δ_O şi se numeşte **parametrul de scindare în câmpul liganzilor** (pentru simetrie octaedrică). Orbitalii *d* se împart în două seturi şi într-un complex tetraedric, dar în acest caz orbitalii *e* sunt situaţi sub orbitalii t_2, iar separarea dintre ei se notează Δ_T. Nici una din separări nu este mare şi de aceea tranziţiile dintre cele două seturi de orbitali apar de regulă în regiunea vizibil a spectrului, chiar dacă ele sunt electronice. Aceste tranziţii sunt cauza culorilor caracteristice complecşilor metalelor *d*. De exemplu, spectrul $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ de la 20000 cm^{-1} (500 nm) este prezentat în Fig. 17.4 şi poate fi atribuit promovării singurului electron *d* dintr-un orbital t_{2g} într-un orbital e_g. Numărul de undă al maximului de absorbţie sugerează că $\Delta_O \approx 20000$ cm^{-1} pentru acest complex, ceea ce corespunde la cca. 2,5 eV.

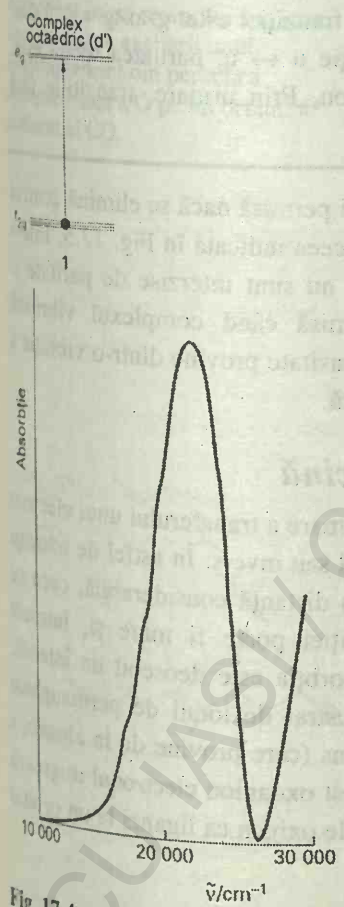


Fig. 17.4. Spectrul electronic de absorbţie al $Ti(OH_2)_6]^{3+}$ în soluţie apoasă.

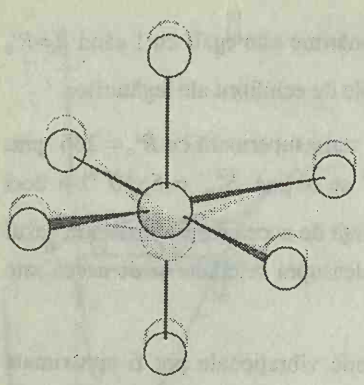


Fig. 17.5. O tranziţie *d–d* este interzisă de paritate, întrucât ea corespunde la o tranziţie g–g. Totuşi, o vibraţie a moleculei poate distruge simetria de inversiune a moleculei şi deci clasificarea g, u nu se mai aplică. Îndepărtarea centrului de simetrie conduce la o tranziţie permisă vibronic.

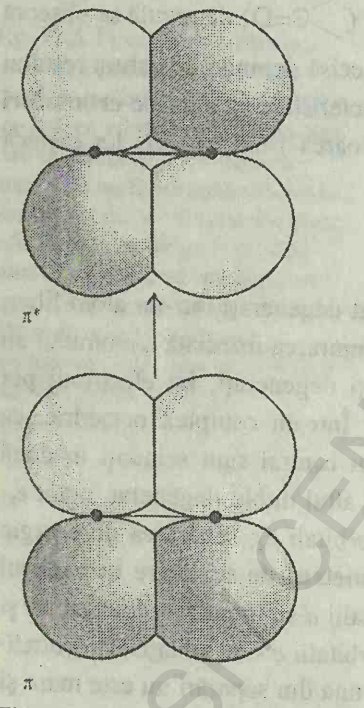


Fig. 17.6. O legătură C=C acţionează ca un cromofor. Una din tranziţiile sale importante este tranziţia $\pi^* \leftarrow \pi$ ilustrată aici, în care un electron este promovat de pe un orbital *p* pe orbitalul antiliant corespunzător.

Tranziţii vibronice

O problemă majoră la interpreatarea spectrelor în vizibil ale complecşilor octaedrici este că tranziţiile *d-d* sunt interzise. **Regula de selecţie a lui Laporte** pentru complecşii centrosimetrici (cu un centru de inversiune) şi pentru atomi stabileşte că:

Sunt permise numai tranziţiile însoţite de schimbarea parităţii.

Adică, sunt permise tranziţiile $u \leftrightarrow g$ şi $g \leftrightarrow u$, dar tranziţiile $g \leftrightarrow g$ şi $u \leftrightarrow u$ sunt interzise.

JUSTIFICARE

Regula de selecţie a lui Laporte se bazează pe teoria grupurilor. Momentul de dipol al tranziţiei din ec. 1 se anulează dacă integrala nu este simetrică. Prin urmare, într-un complex cvasisimetric ea trebuie să fie pară (paritatea g) (în O_h trebuie să fie A_{1g}, dar aici este importantă numai simetria g). Cele trei componente ale operatorului momentului de dipol se transformă ca *x*, *y* şi *z* şi sunt toate de paritate u. Deci, pentru o tranziţie *d-d* (sau o tranziţie $g \leftrightarrow g$), paritatea totală a dipolului tranziţiei este: $g \times u \times g = u$ şi deci trebuie să fie zero. La fel, pentru o tranziţie $u \leftrightarrow u$, paritatea totală este: $u \times u \times u = u$ şi trebuie să se anuleze din nou. Prin urmare, tranziţiile fără schimbarea parităţii sunt interzise.

O tranziţie $g \leftrightarrow g$ interzisă poate deveni permisă dacă se elimină centrul de simetrie printr-o vibraţie asimetrică, ca aceea indicată în Fig. 17.5. Într-o moleculă necentrosimetrică, tranziţiile *d-d* nu sunt interzise de paritate şi deci tranziţia $e_g \leftarrow t_{2g}$ devine slab permisă când complexul vibrează asimetric. O tranziţie electronică a cărei intensitate provine dintr-o vibraţie a unei molecule se numeşte **tranziţie vibronică**.

Tranziţii cu transfer de sarcină

Un complex poate absorbi lumina ca urmare a transferului unui electron de la liganzi în orbitalii *d* ai atomului central sau invers. În astfel de tranziţii cu transfer de sarcină electronul parcurge o distanţă considerabilă, ceea ce înseamnă că momentul de dipol al tranziţiei poate fi mare şi, întrucât tranziţiile nu sunt interzise de paritate, absorbţia este deosebit de intensă. Acest mod de activitate cromoforă este ilustrat de ionul de permanganat (VII), MnO_4^- şi explică culoarea violet intens (care provine de la absorbţia puternică din domeniul 420-700 nm). În acest oxoanion electronul migrează de la un orbital puternic localizat pe atomii de oxigen ca liganzi la un orbital puternic localizat pe atomul de mangan.

Tranziţii $\pi^* \leftarrow \pi$ şi $\pi^* \leftarrow n$

Absorbţia de către o dublă legătură C=C excită un electron π într-un orbital antiliant π^*(Fig. 17.6). Activitatea cromoforă se datoreşte prin urmare

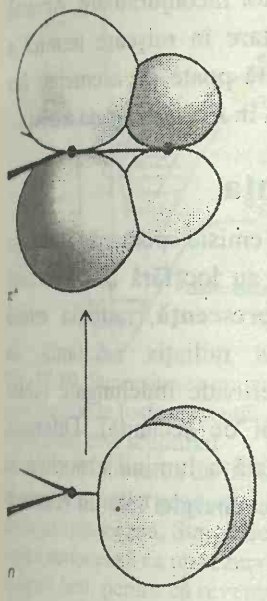


Fig. 17.7. O grupă C=O acţionează ca un cromofor în primul rând pe seama excitării unui electron neliant din perechea neparticipantă a O pe un orbital π* antiliant al CO.

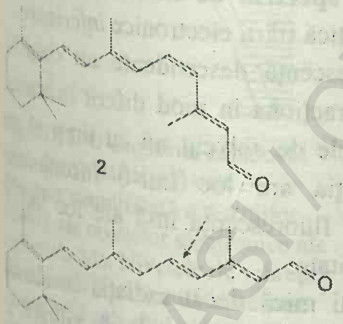
unei **tranziţii** π* ← π (care de obicei se citeşte "tranziţia π la π stelat"). Energia sa este de cca. 7 eV pentru o dublă legătură neconjugată, ceea ce corespunde unei absorbţii la 180 nm (în ultraviolet). Dacă dubla legătură face parte dintr-un lanţ conjugat, energiile orbitalilor moleculari sunt mai apropiate, iar tranziţiile π* ← π se deplasează spre lungimi de undă mai mari şi pot fi situate chiar în domeniul vizibil, dacă sistemul conjugat este suficient de lung. O astfel de tranziţie se va prezenta în continuare.

Tranziţia răspunzătoare de absorbţia compuşilor carbonilici poate fi atribuită perechilor de electroni neparticipanţi de pe atomul de O. Unul din aceşti electroni poate fi excitat într-un orbital π* vacant al grupei carbonil (Fig. 17.7), care conduce la o **tranziţie** π* ← ***n*** (o "tranziţie *n* - π stelat"). Energiile de absorbţie tipice sunt de circa 4 eV (290 nm). Intrucât tranziţiile π* ← *n* din grupele carbonil sunt interzise de simetrie, absorbţiile corespunzătoare sunt slabe (tabelul 17.2).

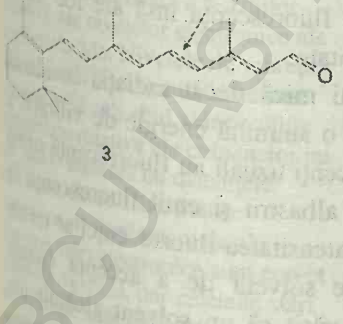
Tabelul 17.2. Caracteristici de absorbţie ale unor grupări şi molecule

Grupa	$\tilde{\nu}_{max}$ /cm^{-1}	λ_{max}/nm	ε_{max}/(L mol^{-1} cm^{-1})
C=C (π* ← π)	61000	163	15000
	57000	174	5500
C=O (π* ← *n*)	37-35000	270-290	10-20
H_2O (π* ← *n*)	60000	167	7000

Un exemplu important de tranziţii π* ← π şi π* ← *n* este furnizat de mecanismul fotochimic al vederii. Retina ochiului conţine "purpuriu vizual" o proteină în combinaţie cu 11-*cis*-retinalul (**2**). 11-*cis*-retinalul acţionează ca un cromofor şi receptor primar pentru fotonii care pătrund în ochi. O soluţie de 11-*cis*-retinal absoarbe la cca. 380 nm, dar în combinaţie cu proteina (o legătură care ar putea implica eliminarea grupei carbonil terminale), maximul de absorbţie se deplasează la cca. 500 nm şi se sfârşeşte în albastru. Dublele legături conjugate sunt responsabile pentru capacitatea moleculei de a absorbi pe tot domeniul vizibil, dar ele joacă şi alt rol important. În starea sa excitată electronic lanţul se poate izomeriza, jumătate din lanţ se poate răsuci în jurul unei legături C=C excitate şi formează 11-*trans*-retinalul (**3**). Datorită formei sale diferite, noul izomer nu se mai poate lega de proteină. Prin urmare, etapa primară în procesul vederii pare să fie absorbţia fotonului, urmată de izomerizare: desfăşurarea moleculei declanşează atunci un impuls nervos către creier.



2



3

EVOLUŢIA STĂRILOR EXCITATE ELECTRONIC

Energia unei stări excitate electronic se poate pierde în diferite moduri. Un **proces de dezexcitare radiativă** este un proces în care o moleculă îşi descarcă energia sa de excitare sub forma unui foton. Mai frecventă este **dezexcitarea neradiativă**, în care excesul de energie este transferat ca

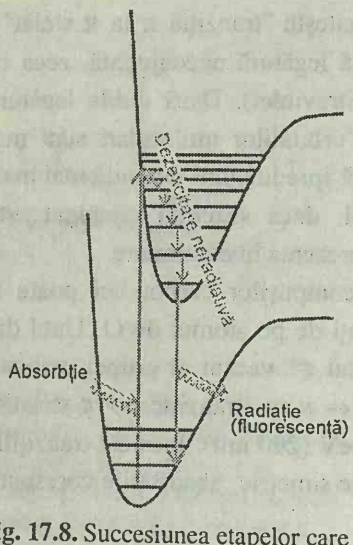


Fig. 17.8. Succesiunea etapelor care conduc la fluorescenţă. După absorbţia iniţială stările vibraţionale superioare suferă dezexcitare neradiativă cedând energie mediului. Atunci are loc o tranziţie radiativă din starea fundamentală a stării electronice superioare.

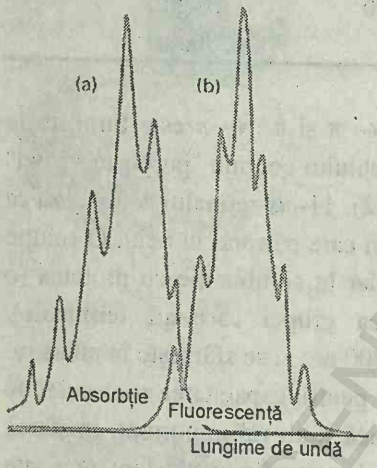


Fig.17.9. Un spectru de absorbţie (a) prezintă o structură vibraţională caracteristică stării superioare. Un spectru de fluorescenţă (b) prezintă o structură caracteristică stării inferioare; el este deplasat spre frecvenţe mai mici (dar tranziţiile 0–0 coincid) şi seamănă cu imaginea în oglindă a absorbţiei.

mişcare de vibraţie, rotaţie şi translaţie a moleculelor înconjurătoare. Această **degradare termică** converteşte energia de excitare în mişcare termică a mediului (adică în "căldură"). O moleculă excitată poate de asemenea lua parte la o reacţie chimică, după cum se va prezenta în *Partea a treia* a cărţii.

17.3. Fluorescenţa şi fosforescenţa

Considerăm acum dezexcitarea radiativă prin emisie spontană, care, aşa cum s-a explicat în §16.2, implică tranziţii care au loc fără a fi necesară prezenţa fotonilor de aceeaşi frecvenţă. În **fluorescenţă**, radiaţia emisă spontan încetează imediat după ce s-a stins radiaţia excitantă. În **fosforescenţă,** emisia spontană poate persista perioade îndelungate (chiar ore, caracteristic însă doar secunde sau fracţiuni de secundă). Diferenţa sugerează că fluorescenţa este o conversie imediată a luminii absorbite în energie reemisă şi că fosforescenţa implică stocarea energiei într-un rezervor din care se scurge lent.

Fluorescenţa

Fig. 17.8 indică secvenţa de etape implicate în fluorescenţă. Absorbţia iniţială aduce molecula într-o stare excitată electronic şi, dacă s-ar înregistra spectrul de absorbţie, el ar arăta ca acela din Fig. 17.9a. Molecula excitată este supusă ciocnirilor cu moleculele înconjurătoare şi pe măsură ce eliberează energie ea coboară scara nivelelor de vibraţie, prin procesul de **dezexcitare neradiativă**, până la cel mai jos nivel de vibraţie al stării electronice excitate. Moleculele înconjurătoare însă ar putea fi incapabile să accepte diferenţa de energie mai mare necesară pentru a coborî molecula în starea electronică fundamentală. Prin urmare, molecula poate exista un timp suficient de lung până să sufere emisie spontană şi emite excesul de energie rămasă sub formă de radiaţie. Tranziţia electronică în jos este verticală (conform principiului Franck-Condon) iar **spectrul de fluorescenţă** (Fig. 17.9b) are o structură vibraţională caracteristică stării electronice *inferioare*.

Absorbţia 0–0 şi tranziţiile de fluorescenţă descendente nu coincid întotdeauna, pentru că solventul poate interacţiona în mod diferit în starea fundamentală şi excitată. Întrucât moleculele de solvent nu au timp să se rearanjeze în decursul tranziţiei, absorbţia are loc într-o înconjurare caracteristică stării fundamentale solvatate; fluorescenţa însă are loc într-o înconjurare caracteristică stării excitate solvatate.

Fluorescenţa apare la o frecvenţă mai mică decât radiaţia incidentă pentru că tranziţia emisivă are loc după ce o anumită energie de vibraţie a fost descărcată în mediu. Coloranţii fluorescenţi uzuali au fluorescenţă oranj şi verde intens: ei absorb în ultraviolet şi albastru şi emit fluorescenţa în vizibil. Mecanismul sugerează şi faptul că intensitatea fluorescenţei ar trebui să depindă de capacitatea moleculelor de solvent de a accepta cuante electronice şi de vibraţie. Într-adevăr, s-a găsit că un solvent alcătuit din molecule cu nivele de vibraţie mult distanţate (cum este apa) poate accepta

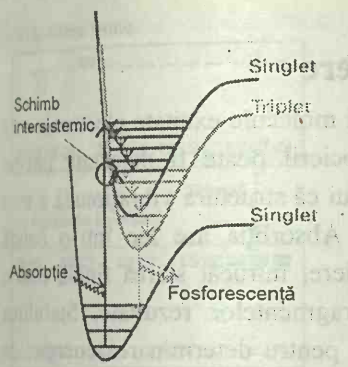


Fig. 17.10. Succesiunea etapelor care conduc la fosforescenţă. Etapa importantă este schimbul intersistemic, trecerea de la starea de singlet la triplet produsă de cuplajul spin-orbită. Starea de triplet acţionează ca un rezervor radiativ lent, pentru că revenirea la starea fundamentală este interzisă de spin.

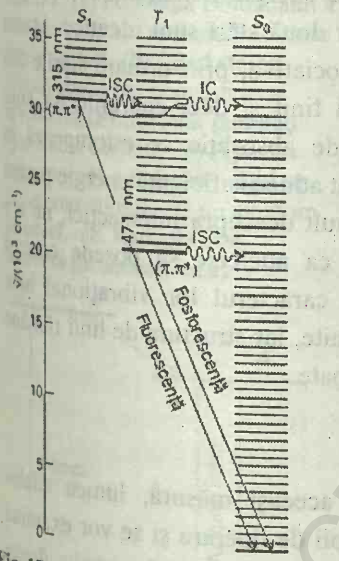


Fig. 17.11. O diagramă Jablonski (aici, pentru naftalină) este o descriere simplificată a poziţiilor relative ale nivelelor electronice ale unei molecule. Nivelele de vibraţie ale unei stări electronice date sunt situate unul sub altul, dar poziţiile orizontale relative ale coloanelor nu au nici o legătură cu distanţele nucleare dintre stări. Stările vibraţionale fundamentale ale fiecărei stări electronice sunt corect indicate vertical, dar celelalte stări de vibraţie sunt indicate doar schematic (IC - conversie internă; ISC - schimb intersistemic).

în unele cazuri cuanta mare a energiei electronice şi astfel să stingă fluorescenţa.

Fosforescenţa

Figura 17.10 indică succesiunea etapelor care conduc la fosforescenţă. Primele etape sunt aceleaşi ca în fluorescenţă, dar prezenţa unei stări excitate triplet joacă un rol decisiv. (Am întâlnit prima dată stările de triplet în §13.6: acestea sunt stări în care doi electroni au spini paraleli.)

Stările excitate singlet şi triplet au aceeaşi geometrie în punctul în care se intersectează curbele lor de energie potenţială. Deci, dacă există un mecanism de decuplare a spinilor a doi electroni (şi realizarea conversiei $\uparrow\downarrow$ către $\uparrow\uparrow$), molecula poate suferi **schimb intersistemic** şi devine o stare de triplet. La discutarea spectrelor atomice (§13.8) s-a văzut că tranziţiile singlet-triplet pot avea loc în prezenţa cuplajului spin-orbită, lucru valabil şi la molecule. Se poate aştepta ca schimbul intersistemic să fie important când molecula conţine un atom relativ greu (cum este S), pentru că atunci cuplajul spin-orbită este mare.

Dacă o moleculă excitată trece într-o stare de triplet, ea continuă să emită energie în mediu şi să coboare scara vibraţională. Când atinge nivelul cel mai coborât de energie de vibraţie, molecula este trapată, pentru că starea triplet este la o energie mai mică decât starea corespunzătoare singlet (reamintim regula lui Hund, §13.4). Solventul nu poate absorbi cuanta finală, mare a energiei de excitare electronică, iar molecula nu poate iradia energia sa, pentru că revenirea la starea fundamentală este interzisă datorită cuplajului spin-orbită răspunzător atât de schimbul intersistemic cât şi de încălcarea regulii de selecţie. Moleculele pot, prin urmare, să emită slab, iar emisia poate continua mult timp după ce s-a format starea excitată iniţială.

Mecanismul explică observaţia că energia de excitare pare să fie trapată într-un rezervor cu scurgere lentă. El sugerează, de asemenea (aşa cum s-a confirmat experimental) că fosforescenţa ar trebui să fie cea mai intensă la probele solide: transferul de energie este atunci mai puţin intens şi schimbul intersistemic are timp să se producă în timp ce starea excitată singlet trece lent dincolo de punctul de intersecţie. Mecanismul mai sugerează că randamentul de fosforescenţă ar trebui să depindă de prezenţa unui atom moderat de greu (cu cuplaj spin-orbită puternic), cum de fapt este şi cazul. Confirmarea mecanismului este observarea experimentală (folosind tehnicile de rezonanţă sensibile descrise în capitolul 18) că proba este paramagnetică în timp ce este populată starea rezervor, cu spinii săi electronici neînperecheaţi.

Diferite tipuri de tranziţii radiative şi neradiative care au loc în molecule sunt reprezentate de regulă de o **diagramă Jablonski**, de tipul celei prezentate în Fig. 17.11.

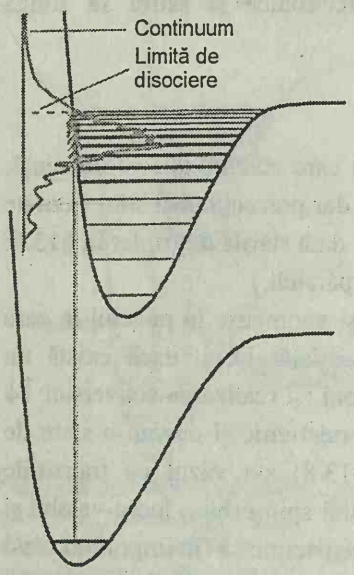


Fig. 17.12. Când are loc absorbţia pe stări neliante ale stării electronice superioare, molecula se disociază, iar absorbţia este continuă. Sub limita de disociere, spectrul electronic prezintă o structură vibraţională normală.

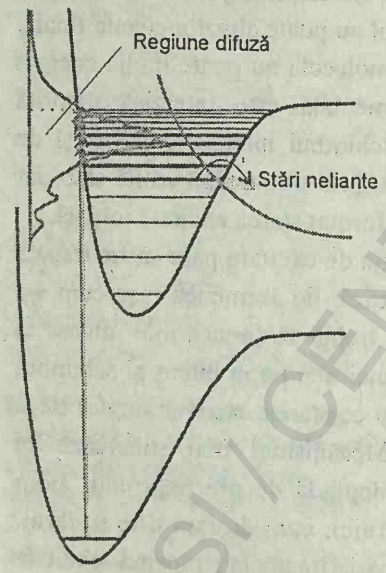


Fig. 17.13. Dacă o stare disociativă se intersectează cu starea fundamentală, ca în partea superioară a figurii, moleculele excitate pe nivele din apropierea intersecţiei se pot disocia. Acest proces se numeşte predisociere şi este detectat în spectru ca o pierdere a structurii vibraţionale, care se menţine însă la frecvenţe mai mari.

17.4. Disociere şi predisociere

O cale alternativă pentru evoluţia unei molecule excitate electronic este disocierea (Fig. 17.12). Declanşarea disocierii poate fi detectată într-un spectru de absorbţie prin observarea faptului că structura vibraţională a unei benzi se termină la o anumită energie. Absorbţia are loc într-o bandă continuă deasupra acestei limite de disociere, întrucât starea finală este o mişcare de translaţie necuantificată a fragmentelor rezultate. Stabilirea limitei de disociere este o metodă precisă pentru determinarea energiei de disociere a legăturilor.

În unele cazuri, structura vibraţională dispare şi se regăseşte doar în energia mai mare a fotonului. Această **predisociere** poate fi interpretată cu ajutorul curbelor de energie potenţială moleculară prezentate în Fig. 17.13. La excitarea unei molecule pe un nivel vibraţional, electronii săi pot suferi o reorganizare, ceea ce conduce la o **conversie internă**, adică o conversie către altă stare de aceeaşi multiplicitate. O conversie internă are loc cel mai uşor la punctul de intersecţie a celor două curbe de energie potenţială moleculară, întrucât acolo geometriile nucleare ale celor două stări sunt identice. Starea în care se transformă molecula poate fi disociativă, prin urmare stările din apropierea intersecţiei au un timp de viaţă finit şi deci energiile lor sunt imprecis definite. În consecinţă, spectrul de absorbţie se estompează în vecinătatea intersecţiei. Dacă fotonul incident aduce suficientă energie pentru a excita molecula pe un nivel vibraţional mult deasupra intersecţiei, nu are loc conversia internă (este puţin probabil ca nucleele să posede aceeaşi geometrie). Ca urmare, nivelele păstrează caracterul lor vibraţional bine definit, cu energii corespunzătoare bine definite, iar structura de linii rămâne de partea cu frecvenţe înalte a regiuni estompate.

LASERII

Laserii au transformat chimia şi, în aceeaşi măsură, lumea zilelor noastre. Se vor prezenta acum câteva principii de operare şi se vor examina aplicaţiile lor în chimie. Laserii se situează în mare parte la graniţa dintre fizică şi chimie, pentru că funcţionarea lor depinde de detalii optice şi, în unele cazuri, de procese în stare solidă. Ne vom concentra mai mult asupra aspectelor chimice ale operării lor, în special asupra materialelor din care se construiesc precum şi a proceselor care au loc în interior şi nu vom insista asupra aspectelor inginereşti care intervin în proiectarea lor. De asemenea, la discutarea aplicaţiilor lor ne vom limita la aplicaţiile pur chimice, ca spectroscopia şi fotochimia.

17.5. Principii generale ale acţiunii laserilor

Cuvântul laser este un acronim care provine de la iniţialele procesului de amplificare a luminii prin emisia stimulată a radiaţiei (light amplification by stimulated emission of radiation). După cum sugerează şi numele, acest

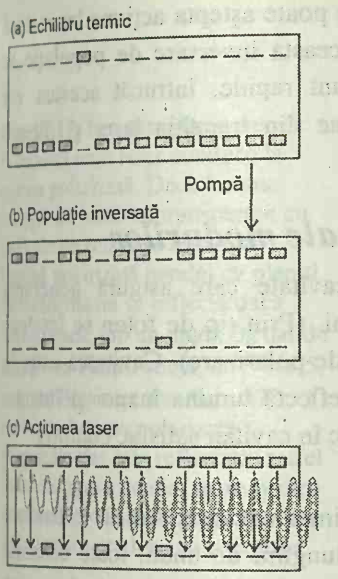


Fig. 17.14. O ilustrare schematică a etapelor care conduc la acţiunea laserilor. (a) Populaţia Boltzmann a stărilor, cu atomi mai mulţi în stare fundamentală. (b) Când starea iniţială absoarbe, populaţiile se inversează (atomii sunt pompaţi spre starea excitată. (c) Apoi are loc o cascadă a radiaţiei, când un foton emis stimulează un alt atom să emită, etc. Radiaţia este coerentă (în aceeaşi fază).

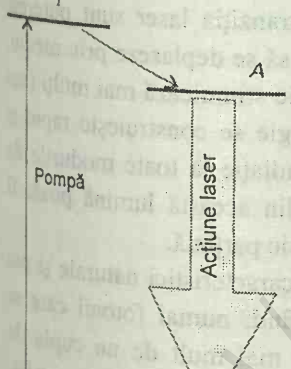


Fig. 17.15. Tranziţiile implicate într-un laser cu trei nivele. Pulsul pompajului populează starea intermediară I, care la rândul ei populează starea laser A. Tranziţia laser este emisia stimulată $A \rightarrow X$.

este un proces care depinde de emisia stimulată şi se deosebeşte de procesele de emisie spontană, caracteristice fluorescenţei şi fosforescenţei. În emisia stimulată (§16.2) o stare excitată este stimulată să emită un foton prin prezenţa radiaţiei de aceeaşi frecvenţă şi cu cât sunt prezenţi mai mulţi fotoni, cu atât probabilitatea de emisie este mai mare. Trăsătura esenţială a acţiunii laserului este conexiunea inversă (*feedback*) pozitivă şi câştigul puternic sau creşterea de intensitate care rezultă: cu cât sunt prezenţi mai mulţi fotoni de frecvenţă corespunzătoare, cu atât mai mulţi fotoni de acea frecvenţă vor fi stimulaţi să se formeze.

Teoria emisiei stimulate şi absorbţiei stimulate descrise în §16.2 arată că, pentru o intensitate de iluminare dată, probabilitatea unei molecule individuale de a suferi o tranziţie între două stări 1 şi 2 este exact aceeaşi în emisie ca şi în absorbţie. Prin urmare, dacă există mai multe molecule în starea superioară, atunci iluminarea probei va conduce la o emisie netă a radiaţiei, iar lumina incidentă va fi intensificată (Fig. 17.14). Această intensificare reprezintă amplificarea luminii prin emisia stimulată a radiaţiei pe care o realizează laserul.

Inversarea populaţiilor

O condiţie pentru acţiunea laserilor este existenţa unei **stări excitate metastabile**, adică o stare excitată cu un timp de viaţă suficient de lung pentru a participa la emisia stimulată. O altă cerinţă este existenţa unei populaţii mai mari în starea metastabilă decât în starea inferioară, unde se termină tranziţia. Întrucât la echilibru termic este valabilă situaţia inversă (conform distribuţiei Boltzmann), este necesar să se realizeze o **inversare a populaţiilor**, în care există mai multe molecule în starea superioară decât în starea inferioară.

Unul din modurile de realizare a inversării populaţiilor este ilustrat în Fig. 17.15. Inversarea se realizează indirect printr-o stare intermediară I. Astfel, molecula este excitată la I, care apoi cedează neradiativ o parte din energia sa şi se transformă într-o stare inferioară A; tranziţia laser este revenirea stării A în starea fundamentală X. Întrucât sunt implicate toate cele trei nivele de energie, această schemă conduce la un **laser cu trei nivele**. Practic, I constă din mai multe nivele şi toate se pot converti pe nivelul superior A. Tranziţia $I \leftarrow X$ este stimulată cu un fulger intens de lumină, într-un proces numit **pompaj**. În unele cazuri, scânteia de pompaj se realizează cu o descărcare electrică în xenon sau cu lumina de la alt laser. Conversia lui I în A ar trebui să fie rapidă, iar tranziţiile de la A la X ar trebui să fie relativ lente.

Dezavantajul schemei cu trei nivele descris aici constă în aceea că este dificil de realizat inversarea populaţiilor, datorită numărului mare de molecule din starea fundamentală care trebuie convertite în stare excitată prin pompaj. Laserul cu patru nivele simplifică această problemă prin finalizarea tranziţiei laser într-o altă stare A' şi nu în starea fundamentală (Fig. 17.16). Întrucât A' este iniţial nepopulată, orice populare pe A

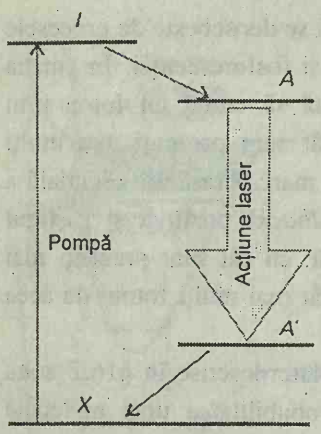


Fig. 17.16. Tranziţiile implicate într-un laser cu patru nivele. Întrucât tranziţia laser se termină pe o stare excitată, (A'), inversarea populaţiilor între A şi A' este mult mai uşor de realizat.

corespunde la o inversare de populaţie şi se poate aştepta acţiune laser dacă A este suficient de metastabilă. În plus, această inversare de populaţie se poate menţine dacă tranziţiile $A' \rightarrow X$ sunt rapide, întrucât acestea vor diminua orice populaţie pe A' care provine din tranziţia laser şi menţin nivelul relativ gol.

Caracteristicile cavităţii şi ale modurilor

Mediul laserului este închis într-o cavitate care asigură generarea abundentă numai a anumitor tipuri de fotoni. (Prin tip de foton se înţelege frecvenţa sa, direcţia de deplasare şi starea de polarizare). Cavitatea este, în esenţă, o regiune între două oglinzi, care reflectă lumina înapoi şi înainte. Singurele lungimi de undă care pot fi permise în cavităţi satisfac condiţia:

$$N \times \tfrac{1}{2}\lambda = L$$

unde N este un număr întreg, iar L este lungimea cavităţii. Adică, în cavitate poate exista doar un număr întreg de semilungimi de undă, toate celelalte unde suferind interferenţă distructivă unele cu altele. Diferenţa de frecvenţă între valori vecine ale lui N este:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L}$$

(S-a presupus că indicele de refracţie al mediului este 1.) În plus, nu toate lungimile de undă care pot fi menţinute în cavitate sunt amplificate de mediul laserului (multe cad în afara domeniului de frecvenţe al tranziţiilor laser), astfel că numai câteva contribuie la radiaţia laser. Aceste lungimi de undă sunt **modurile rezonante** ale laserului.

Fotonii cu lungimea de undă corectă pentru modurile rezonante ale cavităţii şi frecvenţa corectă pentru a stimula tranziţia laser sunt puternic amplificaţi. Un foton poate fi generat spontan şi să se deplaseze prin mediu. El stimulează emisia altui foton, care la rândul său stimulează mai mulţi (aşa cum s-a arătat în Fig. 17.14). Cascada de energie se construieşte rapid şi curând cavitatea devine un rezervor intens de radiaţie la toate modurile de rezonanţă pe care le poate cuprinde. O parte din această lumină poate fi extrasă dacă una dintre oglinzi permite o transmisie parţială.

Modurile rezonante ale cavităţii au diferite caracteristici naturale şi pot fi selectate într-o anumită măsură. În primul rând, numai fotonii care se deplasează strict paralel cu axa cavităţii suferă mai mult de un cuplu de reflexii şi deci sunt amplificaţi; toţi ceilalţi dispar pur şi simplu în mediu. Prin urmare, lumina laser este în general puternic **focalizată** şi formează un fascicul cu o divergenţă foarte scăzută. Ea poate fi de asemenea **polarizată**, cu vectorul său electric într-un plan particular (sau într-o altă stare de polarizare), prin includerea unui filtru polarizant în cavitate. Polarizarea se realizează în unii laseri şi prin forma celulei care conţine mediul laserului. Astfel, pentru a elimina reflexiile care rezultă prin variaţia bruscă a indicelui de refracţie (de exemplu, la pereţii unui container de sticlă) pereţii se aranjează pentru a face un unghi special, cunoscut ca "unghi Brewster" pentru a orienta propagarea luminii (Fig. 17.17). Ferestrele Brewster sunt

mai transparente la lumina cu o polarizare decât cu cealaltă. În consecinţă, câştigul este mai mare pentru acea polarizare iar laserul emite lumină polarizată.

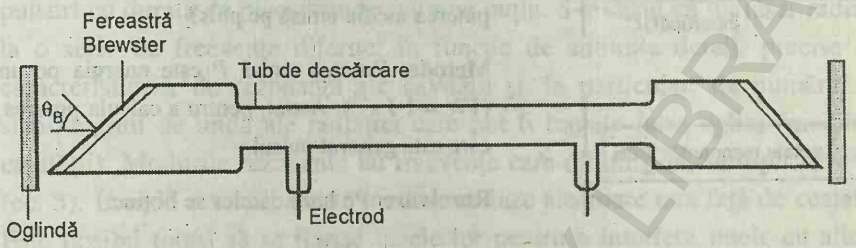


Fig. 17.17. Fereastra Brewster de la capătul unui laser conduce la emisia polarizată. Dacă lumina loveşte un material transparent cu indicele de refracţie n, nici o lumină polarizată paralel cu planul de incidenţă nu se reflectă dacă lumina cade sub un unghi θ_B dat de $\tan\theta_B = n$. Pentru sticlă, cu $n = 1{,}5$, unghiul Brewster este $\theta_B \approx 57°$. O parte din lumina polarizată perpendicular este reflectată, astfel încât câştigul este mai mare pentru lumina de polarizare paralelă, care prin urmare predomină la emisie.

Lumina laserilor este şi **coerentă**, în sensul că toate undele electromagnetice sunt în fază. Este important să se distingă între două tipuri de coerenţă. În **coerenţa spaţială** avem de-a face cu unde în fază în cadrul secţiunii fasciculului emergent din cavitate. În **coerenţa temporală** undele rămân în fază de-a lungul fasciculului. Aceasta este redată printr-o **lungime de coerenţă** l_C şi este legată de domeniul de lungimi de undă $\Delta\lambda$ prezent în fascicul:

$$l_c = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda} \tag{4}$$

Dacă fasciculul ar fi perfect monocromatic, strict cu o singură lungime de undă, atunci $\Delta\lambda$ ar fi zero, iar undele ar rămâne în fază pe distanţe infinite. Dacă sunt prezente mai multe lungimi de undă, atunci undele sunt în defazaj pe o mică distanţă, iar lungimea coerenţei este mică. Un bec de iluminat obişnuit emite lumină cu o lungime de coerenţă de numai 400 nm; un laser de He–Ne cu $\Delta\lambda \approx 2$ pm are o lungime de coerenţă de cca. 10 cm.

Întreruperea Q

Un laser poate genera lumină atîta timp cât se menţine inversarea de populaţii. Când căldura este disipată uşor, laserul poate acţiona continuu pentru că populaţia de pe nivelul superior poate fi refăcută prin pompaj. În unele cazuri, considerente de ordin practic determină dacă este posibilă sau nu pomparea continuă, aşa cum vom vedea când vom analiza câţiva laseri particulari. În alte cazuri, în special când supraîncălzirea este o problemă, laserul poate fi operat numai în pulsuri, desigur cu durata de micro- sau milisecunde, astfel încât mediul are posibilitatea să se răcească sau starea inferioară îşi descarcă populaţia.

Uneori este preferabil să se lucreze cu pulsuri de radiaţie în locul emisiei continue, cu multă energie concentrată într-un puls scurt. Un mod de realizare a pulsurilor este prin **întreruperea Q**, adică prin modificarea caracteristicilor de rezonanţă a cavităţii laserului. (Denumirea provine de la "factorul Q" folosit ca o măsură a calităţii unei cavităţi de rezonanţă în ingineria de microunde.)

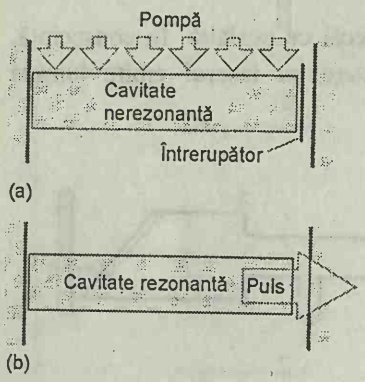


Fig. 17.18. Principiul întreruperii Q. Starea excitată este populată în timp ce cavitatea este nerezonantă. Caracteristicile de rezonanţă sunt apoi brusc restabilite, iar emisia stimulată rezultă într-un puls intens.

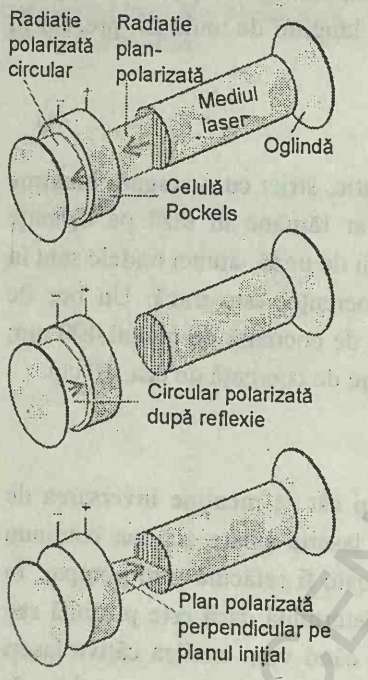


Fig. 17.19. Când lumina trece printr-o celulă Pockels, planul său de polarizare se roteşte, iar cavitatea laser este nerezonantă (factorul său Q, o măsură a calităţii sale rezonante este redus). Când celula este deconectată, nu mai are loc schimbarea polarizării, iar cavitatea este rezonantă.

Exemplul 17.2. *Corelarea puterii cu energia unui laser*

Un laser reglat la 0,10 J poate genera radiaţie în pulsuri de 3,0 ns. Care este puterea medie emisă pe puls?

Metoda. Puterea emisă P este energia pe unitatea de timp şi se exprimă în waţi ($1\,W = 1\,J\,s^{-1}$). Astfel, pentru a calcula puterea, se împarte energia emisă la timpul în care este generat pulsul.

Rezolvare. Pe baza datelor se obţine:

$$P = \frac{0{,}10\,J}{3{,}0\times10^{-9}\,s} = 3{,}3\times10^{7}\,J\,s^{-1}$$

Adică pulsurile emit o putere de 33 MW.

Comentariu. Răspunsul dă puterea medie; puterea maximă va fi mai mare. Dacă puterea consumată de laser este de 100 W, atunci cei 0,10 J necesari pentru fiecare puls pot fi alimentaţi în 0,1 ms, presupunând un randament de conversie de 100%.

Exerciţiul E17.2. Să se calculeze puterea medie emisă de un laser în care se poate elibera un puls de 2,0 J în 1,0 ms. [2,0 GW]

Scopul întreruperii Q este de a realiza o inversare corespunzătoare de populaţie în absenţa cavităţii de rezonanţă, deci de a injecta mediul cu populaţia inversată într-o cavitate şi deci de a obţine un puls brusc de radiaţie. Întreruperea se poate realiza prin deteriorarea caracteristicilor de rezonanţă ale cavităţii în timp ce pulsul de pompare este activ şi apoi reajustarea lor bruscă (Fig. 17.18). În practică, întreruperea Q poate da pulsuri cu durata de cca. 10 ns.

Există mai multe moduri de întrerupere Q a unui laser. Tehnica cea mai veche a fost de a roti una din oglinzile cavităţii, astfel încât ea să revină periodic înapoi în alinierea corectă cu perechea sa. O metodă mai rapidă este folosirea unei celule Pockels, care este un dispozitiv optoelectronic, bazat pe capacitatea cristalelor de fosfat diacid de amoniu de a converti lumina plan-polarizată în lumină polarizată circular la aplicarea unei diferenţe de potenţial. Dacă o celulă Pockels face parte dintr-o cavitate laser, atunci acţiunea sa şi schimbarea polarizării care are loc când lumina se reflectă de la o oglindă transformă lumina polarizată într-un plan în lumină reflectată polarizată în plan perpendicular (Fig. 17.19). Ca urmare, lumina reflectată nu mai stimulează emisia. Dacă însă celula este închisă brusc, efectul de polarizare este anihilat şi toată energia stocată în cavitate poate fi emisă ca un puls intens de radiaţie stimulată. O altă tehnică este folosirea unui colorant **saturabil** care îşi pierde puterea de absorbţie când multe din moleculele sale au fost excitate de o radiaţie intensă. Atunci el devine brusc transparent, iar cavitatea devine rezonantă.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

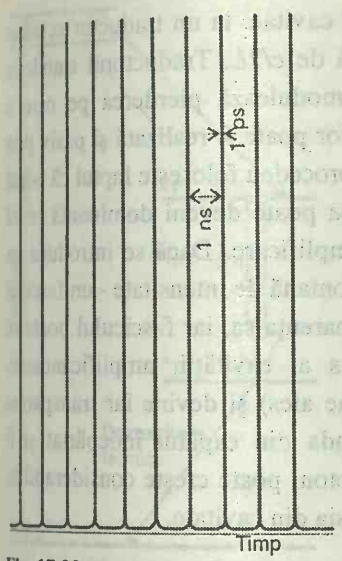


Fig. 17.20. Emisia unui laser cu moduri sincronizate constă dintr-un flux de pulsuri foarte înguste separate de un interval egal de timp necesar luminii pentru a parcurge interiorul cavităţii.

Sincronizarea modurilor

Tehnica de sincronizare a modurilor (*mode locking*) poate produce pulsuri cu durata de picosecunde sau mai puţin. S-a văzut că un laser radiază la o serie de frecvenţe diferite, în funcţie de anumite detalii precise ale caracteristicilor de rezonanţă ale cavităţii şi, în particular, de numărul de semilungimi de undă ale radiaţiei care pot fi trapate între oglizi (modurile cavităţii). Modurile rezonante au frecvenţe care diferă prin multipli de $c/2L$ (ec. 3). În mod normal, aceste moduri au faze aleatoare una faţă de cealaltă. Este posibil totuşi să se fixeze fazele lor pentru a interfera unele cu altele. Interferenţa constructivă are loc la o serie de maxime ascuţite, separate de regiuni cu interferenţă distructivă, iar puterea laserului se obţine în emisii de picosecunde (Fig. 17.20). Ascuţimea picurilor depinde de domeniul de moduri suprapuse şi, cu cât domeniul este mai larg, cu atât pulsurile sunt mai înguste. Într-un laser cu o cavitate cu lungimea de 30 cm, picurile vor fi separate la 2 ns. Dacă participă 10^3 moduri, lăţimea pulsurilor va fi de 4 ps.

JUSTIFICARE

Vom arăta acum că, dacă se suprapun N moduri cu frecvenţa care diferă prin $c/2L$, atunci ele conduc la o serie de picuri separate prin $2L/c$.

Expresia generală pentru o undă de amplitudine E_0 şi frecvenţă ω este $E_0e^{i\omega t}$. Prin urmare, fiecare undă are forma:

$$\psi_n = E_0 e^{2\pi i(\nu + nc/2L)t}$$

unde ν este frecvenţa cea mai joasă şi $n = 0, 1, \ldots, N-1$. Unda totală are forma:

$$\psi = \sum_n \psi_n = E_0 e^{2\pi i \nu t} \sum_0^{N-1} e^{i\pi nct/L}$$

Suma căutată este o progresie geometrică:

$$\sum_0^{N-1} e^{i\pi nct/L} = 1 + e^{i\pi nct/L} + e^{2i\pi nct/L} + \ldots + e^{(N-1)i\pi nct/L}$$

$$= \frac{\sin(N\pi ct/2L)}{\sin(\pi ct/2L)} \times e^{(N-1)i\pi ct/2L}$$

Intensitatea radiaţiei este egală cu modulul la pătrat al amplitudinii totale, deci:

$$I = \psi^* \psi = E_0^2 \frac{\sin^2(N\pi ct/2L)}{\sin^2(\pi ct/2L)}$$

Funcţia I este prezentată în Fig. 17.21. Se observă că ea prezintă o serie de picuri cu maximele separate prin $t = 2L/c$, timpul de trecere al luminii prin cavitate.

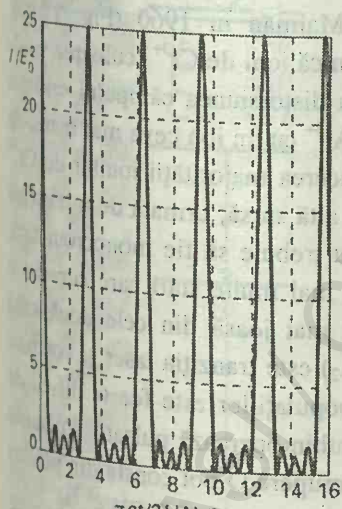


Fig. 17.21. Funcţia dedusă în *Justificare* arată o structură mai detaliată a pulsurilor generate de un laser cu moduri sincronizate.

Sincronizarea modurilor se realizează prin varierea pierderii cavităţii, periodic cu o frecvenţă de $c/2L$. Modularea poate fi descrisă ca deschiderea unei fante sincron cu timpul de trecere prin cavitate al fotonilor şi deci sunt amplificaţi numai fotonii care se deplasează în acest timp. Modularea poate

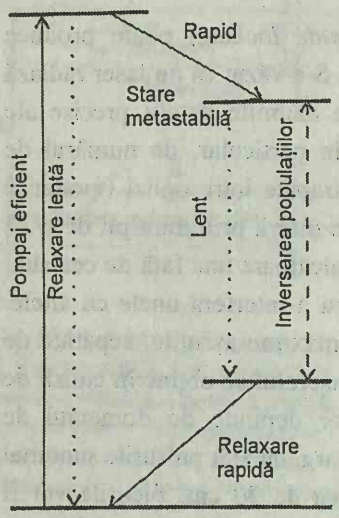


Fig. 17.22. Caracteristici necesare pentru acţiunea unui laser eficient.

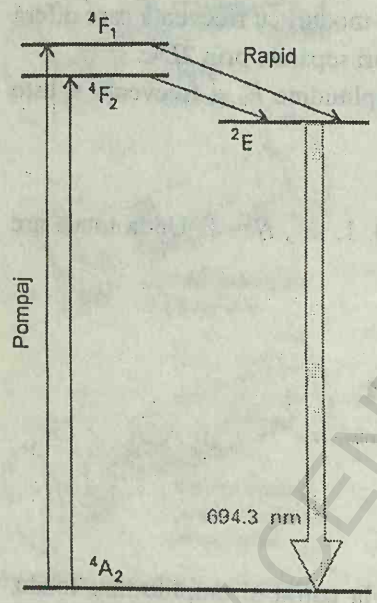


Fig. 17.23. Tranziţii care au loc în laserul pe bază de rubin. Mediul laserului, rubinul, constă din Al_2O_3 dopat cu Cr^{3+}.

fi realizată prin conectarea unei prisme din cavitate la un traductor acţionat de o sursă de radiofrecvenţe la o frecvenţă de $c/2L$. Traductorul stabileşte vibraţii cu unde staţionare în prismă şi modulează pierderea pe care o introduce în cavitate. Sincronizarea modurilor poate fi realizată şi pasiv prin introducerea unui colorant saturabil. Acest procedeu foloseşte faptul că odată ce o anumită frecvenţă începe să crească, ea poate deveni dominantă rapid întrucât creşterea este foarte sensibilă la amplificare. Dacă se introduce un colorant saturabil în cavitate, o fluctuaţie spontană de intensitate - un fascicul focalizat de fotoni - poate conduce la transparenţa sa, iar fasciculul poate să treacă şi să ajungă până la capătul opus al cavităţii, amplificându-se. Colorantul absoarbe din nou (dacă este bine ales) şi devine iar transparent când pulsul intens se întoarce de la oglinda din capătul îndepărtat şi îl saturează. În acest mod, acest fascicul de fotoni poate creşte considerabil în intensitate, întrucât el singur stimulează emisia din cavitate.

17.6. Laseri uzuali

Fig. 17.22 prezintă schematic cerinţele unui laser eficient. În practică cerinţele pot fi satisfăcute folosind diferite sisteme şi se vor prezenta aici sistemele frecvent disponibile.

Laseri în stare solidă

Un laser în stare solidă este un dispozitiv în care mediul activ este sub formă de monocristal sau de sticlă. Primul laser de acest tip, **laserul pe bază de rubin**, a fost construit de Theodore Maiman in 1960 (Fig. 17.23). Rubinul este Al_2O_3 care conţine o cantitate mică ioni de Cr^{3+} (culoarea verde normală a Cr^{3+} este modificată la roşu prin distorsiunea câmpului cristalin local, provenită prin înlocuirea unui ion de Al^{3+} cu un ion ceva mai mare, de Cr^{3+}. Inversarea populaţiilor rezultă din aducerea majorităţii ionilor de Cr^{3+} în stare excitată, folosind o scânteie de la o altă sursă, urmată de o tranziţie neradiativă la o altă stare excitată. Sursa nu trebuie să fie monocromatică, întrucât nivelul superior constă de fapt din mai multe stări care cuprind o bandă de frecvenţe. Tranziţia de la starea mai joasă din cele două stări excitate către starea fundamentală ($^2E \rightarrow {}^4A_2$) este tranziţia laser şi conduce la radiaţia roşie de la 694 nm. Inversarea populaţiilor este foarte dificil de menţinut şi, în practică, laserul pe bază de rubin operează pulsatil. Pulsurile tipice de la un laser pe bază de rubin cu întrerupere Q pot consta din pulsuri de 2J, persistând 10 ns, ceea ce corespunde la o putere de 0,2 GW.

Laserul cu neodim este un exemplu de laser cu patru nivele (Fig. 17.24). Într-una din forme el constă din ioni de Nd^{3+} la concentraţie mică în granat de itriu-aluminiu (YAG, şi anume $Y_3Al_5O_{12}$), cunoscut apoi ca laser Nd-YAG. Un mediu mai ieftin este sticla, dar ea este un conductor termic mai slab decât YAG, iar dacă se foloseşte sticla atunci laserul trebuie să fie pulsat. Un laser de neodim operează la o serie de lungimi de undă din infraroşu, banda de la 1064 nm fiind cea mai frecventă. Tranziţia de la

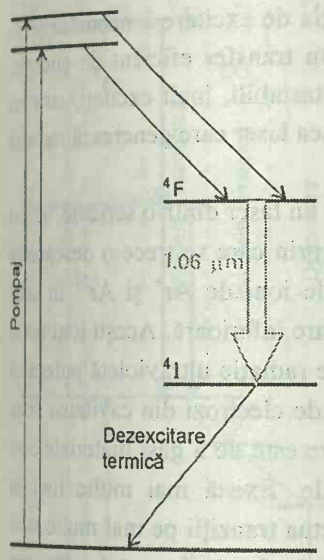


Fig. 17.24. Tranziţiile din laserul cu neodim. Acţiunea laserului are loc între două stări excitate şi inversarea populaţiilor este mai uşor de realizat.

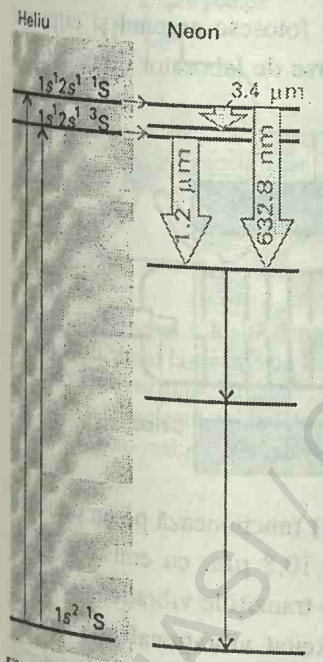


Fig. 17.25. Tranziţiile din laserul cu heliu-neon. Excitarea (neonului) depinde de coincidenţa separărilor între nivelele de energie ale heliului şi neonului, astfel încât atomii de He excitaţi pot transfera excesul lor de energie atomilor de Ne în timpul unei ciocniri.

1064 nm este foarte eficientă şi laserul este capabil de o emisie de putere apreciabilă. Puterea este destul de mare pentru a fi folosită dublarea frecvenţei în mod eficient. **Dublarea frecvenţei** este o tehnică în care fasciculul laser este convertit în radiaţie cu o frecvenţă dublă (în general, un multiplu) faţă de frecvenţa sa iniţială în timp ce trece printr-un material transparent. Laserul Nd-YAG cu frecvenţa dublată are o lungime de undă de 532 nm, care corespunde luminii verzi.

Exemplul 17.3. *Explicarea fenomenelor multifotonice*

Să se arate că dacă o substanţă răspunde neliniar radiaţiei incidente de frecvenţă ω, atunci ea poate acţiona ca sursă de radiaţie cu frecvenţă dublă faţă de frecvenţa incidentă.

Metoda. Ideea esenţială este că radiaţia de o anumită frecvenţă provine din oscilaţii ale unui dipol electric la acea frecvenţă. Prin urmare, se exprimă momentul de dipol electric indus al sistemului prin puterile câmpului electric aplicat şi apoi se exprimă puterile termenilor armonici (cosinus) ca sume şi diferenţe de termeni. Se examinează apoi suma pentru a vedea dacă există termenul $\cos 2\omega t$.

Rezolvare. Câmpul electric incident E induce un dipol electric μ şi datorită răspunsului neliniar, se poate scrie:

$$\mu = \alpha E + \beta E^2 + \ldots$$

Dacă se presupune că $E_0\cos\omega t$ este câmpul electric incident, atunci termenii neliniari se pot dezvolta astfel:

$$\beta E^2 = \beta E_0^2 \cos^2 \omega t = \tfrac{1}{2}\beta E_0^2 (1 + \cos 2\omega t)$$

Deci termenul neliniar contribuie la dipolul electric indus, care oscilează cu frecvenţa 2ω şi care poate acţiona ca o sursă de radiaţie de această frecvenţă.

Exerciţiul E17.3. Să se arate că, dacă o substanţă răspunde neliniar la două surse de radiaţie, una cu frecvenţa ω_1 şi cealaltă cu frecvenţa ω_2, atunci ea poate produce radiaţie cu suma sau diferenţa celor două frecvenţe.

$$[\beta E^2 \propto \cos(\omega_1 + \omega_2)t - \cos(\omega_1 + \omega_2)t]$$

Laseri cu gaze

Laserii cu gaze sunt folosiţi pe scară largă întrucât ei pot fi răciţi printr-un curent rapid de gaz prin cavitate şi pot genera puteri înalte. Excitarea se realizează de obicei folosind un gaz diferit de gazul răspunzător pentru emisia laser propriu-zisă.

Într-un laser de heliu-neon (Fig. 17.25) mediul activ este un amestec de heliu şi neon într-un raport molar de cca. 5:1. Etapa iniţială este excitarea unui atom de He într-o configuraţie metastabilă $1s^12s^1$ folosind o descărcare electrică (ciocnirile electronilor şi ionilor produc tranziţii care nu sunt interzise de regulile de selecţie ale dipolului electric). Energia de excitare a

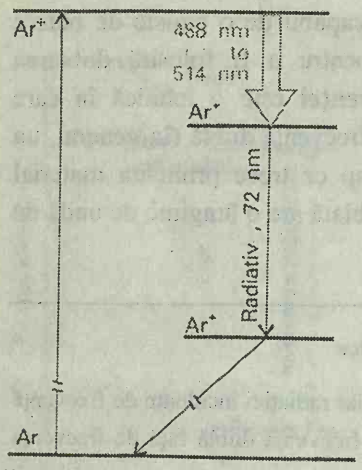


Fig. 17.26. Tranziţii implicate într-un laser cu ioni de argon.

acestei tranziţii coincide întâmplător cu energia de excitare a neonului şi, în timpul unei ciocniri He-Ne poate avea loc un transfer eficient de energie, conducând la producerea de atomi de Ne metastabili, înalt excitaţi, cu stări intermediare nepopulate. Atunci are loc acţiunea laser care generează radiaţia de 633 nm (dintre cca. 100 de alte linii).

Laserul cu ioni de argon (Fig. 17.26) este un laser dintr-o serie de "laseri cu ioni", care constă din argon la cca. 1 torr, prin care se trece o descărcare electrică. Descărcarea conduce la formarea de ioni de Ar^+ şi Ar^{2+} în stări excitate, care suferă o tranziţie laser către o stare inferioară. Aceşti ioni revin apoi în stările lor fundamentale prin emisie de radiaţie ultravioletă puternică (la 72 nm) şi sunt apoi neutralizaţi de o serie de electrozi din cavitatea laser (Fig. 17.27). Una din problemele de proiectare este de a găsi materiale care pot rezista la atacul acestei radiaţii reziduale. Există mai multe linii în tranziţia laser, pentru că ionii excitaţi pot efectua tranziţii pe mai multe stări inferioare, dar două din emisiile puternice de la Ar^{2+} sunt la 488 nm (albastru) şi 514 nm (verde); celelalte tranziţii au loc în alte zone ale regiunii vizibil, în infraroşu şi în ultraviolet. Laserul cu ioni de cripton funcţionează similar. Acesta este mai puţin eficient, dar dă un domeniu mai larg de lungimi de undă, cea mai intensă fiind la 647 nm (roşie), dar poate genera şi o linie galbenă. Ambele dispozitive sunt frecvent folosite pentru expuneri în lumină laser (în astfel de aplicaţii adesea se folosesc argonul şi criptonul simultan în aceeaşi cavitate) precum şi ca surse de laborator de radiaţie cu mare putere.

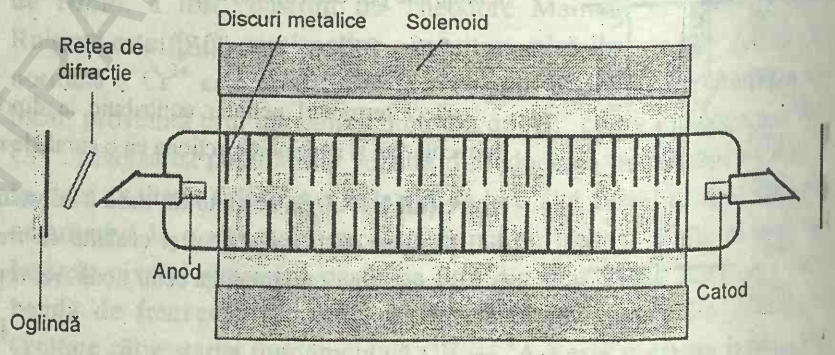


Fig. 17.27. Construcţia unui laser cu ioni de argon. O descărcare electrică conduce la formarea de ioni Ar^+ şi Ar^{2+} în stări excitate, care sunt neutralizate de electrozi în interiorul cavităţii. Se trec curenţi mari prin plasma laserului şi în unele scheme, cum se arată şi aici, aceasta se menţine la distanţă de pereţi prin câmpuri magnetice de la electromagneţi care înconjoară cavitatea.

Laserul cu dioxid de carbon (Fig. 17.28) funcţionează pe un principiu puţin diferit, întrucât radiaţia sa (între 9,2 şi 10,8 μm, cu emisia cea mai puternică la 10,6 μm, în infraroşu) provine din tranziţiile vibraţionale. Gazul de lucru majoritar este azotul, care devine excitat vibraţional prin ciocniri ionice şi electronice într-o descărcare electrică. Nivelele vibraţionale coincid întâmplător cu scara de nivele de energie vibraţionale ale vibraţiei de întindere antisimetrică (ν_3, Fig. 16.47) ale CO_2, care preia energia în timpul unei ciocniri. Atunci are loc acţiunea laser, de la cel mai jos nivel excitat al vibraţiei ν_3 spre cel mai de jos nivel excitat al vibraţiei de întindere simetrică (ν_1), care a rămas nepopulată în urma ciocnirilor. Tranziţia este permisă de anarmonicităţile din energia potenţială moleculară. Se introduce în gaz puţin

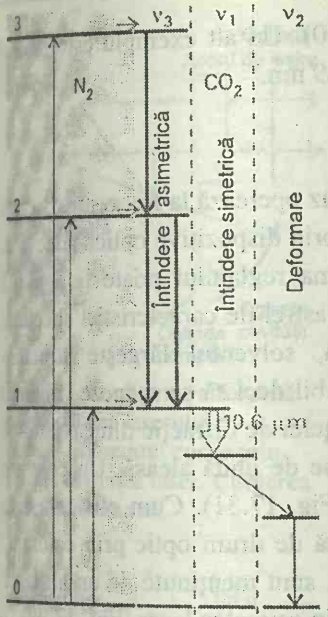


Fig. 17.28. Tranziţiile implicate în laserul cu dioxid de carbon. Tranziţia laser este de la $\nu_3 = 1$ la $\nu_1 = 1$.

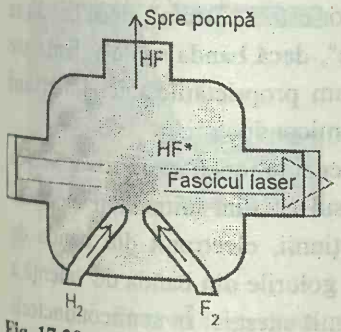


Fig. 17.29. Schema folosită pentru realizarea acţiunii laser într-un laser chimic hidrogen/fluor. Emisia provine de la moleculele de HF excitate vibraţional produse în reacţie.

heliu pentru a facilita îndepărtarea energiei din această stare şi a menţine inversarea populaţiilor.

În **laserul cu azot**, randamentul tranziţiei stimulate (la 337 nm, în ultraviolet, tranziţia $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) este atât de mare că o singură trecere a unui puls de radiaţie este suficientă pentru a genera radiaţie laser, şi nu sunt necesare oglinzi: astfel de laseri se spune că sunt **supraradianţi**.

Laseri chimici şi exciplex

Se mai pot folosi şi reacţii chimice pentru a genera molecule cu populaţii inversate, de neechilibru. De exemplu, fotoliza Cl_2 conduce la formarea de atomi de Cl care atacă moleculele de H_2 din amestec şi produc HCl şi H. Acesta din urmă atacă Cl_2 producând molecule de HCl excitate vibraţional ("fierbinţi"). Întrucât moleculele de HCl nou formate au populaţii vibraţionale de neechilibru, poate rezulta acţiune laser în timp ce revin pe stările inferioare. Astfel de procese sunt foarte bune exemple de conversie directă a energiei chimice în radiaţie electromagnetică coerentă.

Laserilor chimici li s-a acordat o atenţie deosebită ca surse de radiaţie foarte intensă (Iniţiativa de Apărare Strategică are un interes major în această tehnologie). Reacţia care alimentează laserul de acid fluorhidric are loc între H_2 şi atomi de F, care produce HF fierbinte ce emite radiaţie infraroşie în domeniul 2,6 - 3,0 μm; producerea de DF din D_2 şi F_2 generează radiaţie de lungime de undă ceva mai mare, 3,6 - 4,0 μm. Pentru desfăşurarea în spaţiu, atomii de F pot fi prezenţi ca F_2, iar reacţia are loc direct între H_2 şi F_2, emisia laser având loc chiar de-a lungul fluxului camerei de amestecare (Fig. 17.29). O altă sursă de atomi de F este o descărcare electrică prin SF_6. Deşi inversarea populaţiilor în HF nu se menţine timp îndelungat, moleculele din starea fundamentală sunt scoase rapid din zona laser şi înlocuite cu molecule excitate.

Inversarea populaţiilor necesară în acţiunea laserilor se realizează mult mai avantajos în **laseri exciplex**[1], pentru că (după cum se va vedea) în aceştia, starea inferioară practic nu există. Această situaţie neobişnuită se realizează prin formarea unui **exciplex**, adică o combinaţie de doi atomi care există numai într-o stare excitată şi care se disociază imediat ce energia de excitare a fost descărcată. Un exemplu de laser exciplex este un amestec de xenon, clor şi neon (care acţionează ca un gaz tampon). O descărcare electrică prin amestec produce atomi de Cl excitaţi, care atacă atomii de Xe formând exciplexul XeCl*. Exciplexul există cca. 10 ns, timp suficient pentru a participa în acţiune laser la 308 nm (în ultraviolet). Îndată ce XeCl* a emis un foton, atomii se separă, întrucât curba de energie potenţială moleculară a stării fundamentale este disociativă, iar starea fundamentală a

[1] Se întâlneşte frecvent şi termenul de "laser excimer", folosit uneori chiar când este mai adecvat termenul de "laser exciplex". Un exciplex are forma AB*, în timp ce excimerul este un dimer excitat, de forma AA*.

BCU IAŞI / CENTRUL DE CARTE

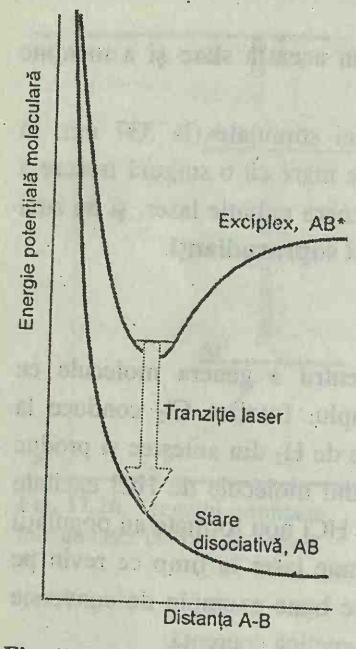


Fig. 17.30. Curbe de energie potenţială moleculară pentru un exciplex. Specia poate exista numai ca o stare excitată, întrucât prin descărcarea energiei sale ea intră în starea inferioară, disociativă. Pentru că numai starea superioară poate exista, starea inferioară nu este niciodată populată.

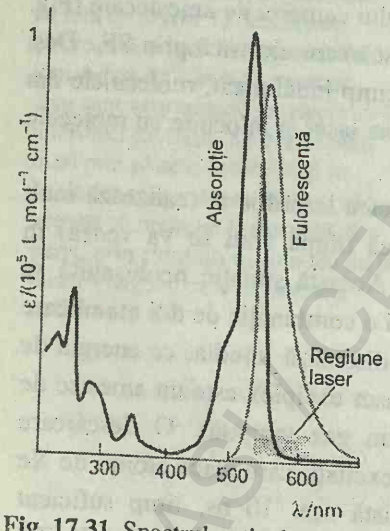


Fig. 17.31. Spectrul optic de absorbţie al colorantului rodamina G şi regiunea folosită pentru acţiunea laser.

exciplexului nu poate fi populată (Fig. 17.30). Un alt exemplu este laserul exciplex de KrF*, care produce radiaţie la 249 nm.

Laseri cu coloranţi

Un laser în stare solidă sau un laser cu gaz operează la frecvenţe discrete şi, deşi frecvenţa necesară poate fi selectată prin dispozitive optice adecvate, laserul nu poate fi reglat continuu. Problema reglajului poate fi depăşită folosind un **laser cu colorant**, care prezintă astfel de caracteristici spectrale largi (pentru că, după cum se va vedea, solventul lărgeşte structura vibraţională a tranziţiilor în benzi). Este posibil deci să se scaneze continuu lungimea de undă (prin ajustarea orientării reţelei de difracţie din cavitate) şi să se realizeze acţiunea laser la orice lungime de undă aleasă. Un colorant uzual folosit este rodamina 6G în metanol (Fig. 17.31). Cum eficienţa este foarte ridicată, este necesară o lungime scurtă de drum optic prin colorant. Stările excitate ale mediului activ, colorantul, sunt menţinute de un alt laser sau de un blitz, iar soluţia de colorant trece prin cavitatea laser (Fig. 17.32).

Diode emiţătoare de lumină şi laseri semiconductori

S-a arătat (în §14.10) că un semiconductor este de "tip n", dacă banda sa de conducţie este parţial populată şi de "tip p", dacă banda sa de valenţă are un număr mic de goluri. Se vor analiza acum proprietăţile unei **joncţiuni p-n**, adică o interfaţă a celor două tipuri de semiconductori.

În Fig. 17.33 este indicată structura de benzi la joncţiune. Prin aplicarea unei "polarizări directe" la joncţiune, în sensul că sunt alimentaţi electroni printr-un circuit exterior pe partea n a joncţiunii, electronii din banda de conducţie a semiconductorului de tip n cad în golurile din banda de valenţă a semiconductorului de tip p. În acest timp ei emit energie. În semiconductorii de siliciu această energie este în majoritate sub formă de căldură, pentru că tranziţia poate avea loc numai dacă electronul transferă impuls reţelei, iar dispozitivul se încălzeşte. Totuşi, în unele materiale, ca de exemplu arseniura de galiu, GaAs, poate avea loc tranziţie fără să fie necesară implicarea reţelei (pentru că electronul are acelaşi impuls în stare fundamentală ca şi în starea superioară), iar energia este emisă ca lumină. **Diodele emiţătoare de lumină** de acest tip sunt larg folosite în dispozitivele electronice. Arseniura de galiu emite lumină infraroşie, dar zona interzisă este lărgită prin încorporare de fosfor, astfel că un material cu compoziţia aproximativă $GaAs_{0,6}P_{0,4}$ emite lumină în regiunea roşie a spectrului.

O diodă emiţătoare de lumină nu este un laser, pentru că nu este implicată cavitatea rezonantă şi emisia stimulată. Cu toate acestea, este uşor (în principiu) să se folosească emisia de lumină a recombinării electron-gol ca bază pentru acţiunea laserului. Inversarea de populaţie poate fi menţinută prin eliminarea electronilor care cad în golurile semiconductorului de tip p şi se poate forma o cavitate rezonantă folosind indicele de refracţie ridicat al

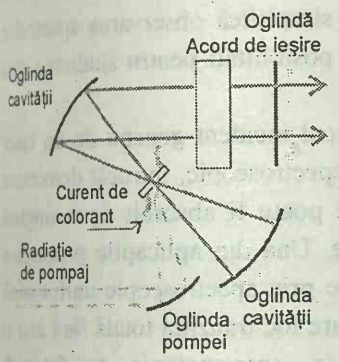
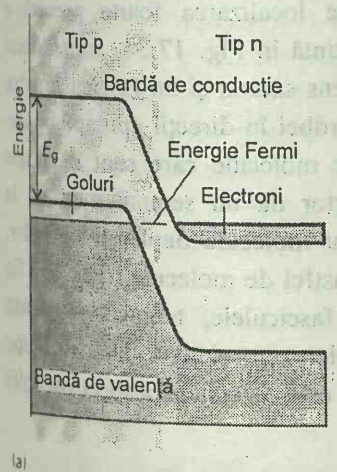


Fig. 17.32. Configuraţia folosită pentru acţiunea laserului cu colorant. Colorantul curge prin celulă în cavitatea laser. Curgerea asigură şi răcirea sa.



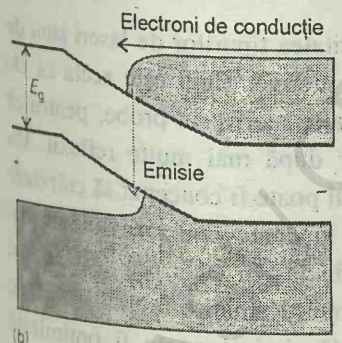


Fig. 17.33. Structura unei joncţiuni a diodei (a) fără polarizare şi (b) cu polarizare.

materialului semiconductor şi clivajele de monocristal, astfel ca lumina să fie trapată prin variaţia bruscă a indicelui de refracţie. Un material folosit pe scară largă este $Ga_{1-x}Al_xAs$, care produce radiaţie laser în infraroşu şi se foloseşte frecvent în înregistrările compact-discurilor (CD).

17.7. Aplicaţii ale laserilor în chimie

Radiaţia laser are cinci caracteristici remarcabile (tabel 17.3). Fiecare dintre acestea (uneori în combinaţie cu altele) deschide facilităţi importante în spectroscopie, conducând la **spectroscopia laser** şi în fotochimie, conducând la **fotochimia laser**.

Spectroscopia cu fluxuri înalte de fotoni

Densitatea mare de putere spectrală a unui laser - intensitatea mare a radiaţiei pe care o produce la frecvenţe bine definite – este un avantaj adus în spectroscopia convenţională prin faptul că reduce problema zgomotului detectorului şi efectele radiaţiei de fond. Intensitatea mare este deosebit de avantajoasă în spectroscopia Raman, care până la introducerea laserilor era afectată de intensitatea mică a radiaţiei împrăştiate (care putea fi depăşită numai folosind expuneri prelungite) şi de interferenţa de la împrăştierea de fond (care atenua semnalul).

Tabel 17.3. Caracteristici ale radiaţiei laser şi aplicaţiile lor în chimie

Caracteristica	Avantaje	Aplicaţii
Densitate de putere mare	Procese multifotonice	Spectroscopie neliniară Spectroscopie de saturaţie
	Zgomot scăzut al detectorului	Sensibilitate îmbunătăţită
	Intensitate mare de împrăştiere	Spectroscopie Raman
Monocromatică	Înaltă rezoluţie	Spectroscopie
	Selecţia stărilor	Separarea izotopilor Precisă fotochimic Dinamica reacţiilor stare-la--stare
Fascicul focalizat	Lungimi mari de drum	Sensibilitate
	Observabilă împrăştierea înainte	Spectroscopia Raman neliniară
Coerentă	Interferenţa între fascicule separate	CARS
În puls	Sincronizarea precisă a excitării	Reacţii rapide Relaxare Transfer de energie

Puterea înaltă într-o linie foarte îngustă a unui fascicul laser incident amplifică şi intensitatea radiaţiei produse prin fluorescenţă, întrucât pot fi realizate populaţii mai mari ale stării excitate. Realizarea populaţiilor mai

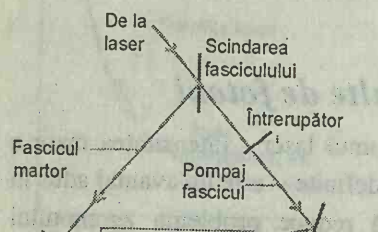


Fig. 17.34. Configuraţia radiaţiei laser folosite în spectroscopia de saturaţie.

mari amplifică intensitatea fluorescenţei şi simplifică observarea spectrelor de fluorescenţă. Prin urmare, deschide noi posibilităţi pentru studierea mai multor substanţe prin această tehnică.

Numărul mare de fotoni dintr-un fascicul incident generat de un laser conduce şi la o ramură calitativ diferită de spectroscopie, întrucât densitatea fotonilor este atât de mare, încât un foton poate fi absorbit de o singură moleculă producând **procese multifotonice**. Una din aplicaţiile proceselor multifotonice este aceea că stări inaccesibile prin spectroscopie unifotonică convenţională devin observabile, pentru că are loc tranziţia totală fără nici o schimbare de paritate. De exemplu, în spectroscopia uni-fotonică convenţională sunt observabile numai tranziţii g↔u; în spectroscopia bifotonică însă, rezultatul global al absorbţiei a doi fotoni este o tranziţie g↔g sau u↔u.

Puterile mari ale fasciculelor monocromatice fac posibilă tehnica **spectroscopiei de saturaţie,** care permite localizarea foarte precisă a maximelor de absorbţie. După cum se prezintă în Fig. 17.34, emisia unui laser reglabil se împarte într-un fascicul intens saturat şi un fascicul martor mai puţin intens, care trece prin cavitatea probei în direcţii aproape opuse. Fasciculul fracţionat saturat excită periodic molecule care sunt deplasate Doppler spre frecvenţa sa. Fasciculul martor dă un semnal modulat la detector, dar numai dacă interacţionează cu molecule deplasate Doppler, chiar dacă vine din direcţie opusă. Întrucât astfel de molecule trebuie să fie acelea care nu se deplasează paralel cu fasciculele, tehnica selectează molecule care au în esenţă deplasare Doppler zero şi deci dă o rezoluţie foarte mare. Spectroscopia Lamb-dip (§16.3) este o versiune a spectroscopiei de saturaţie.

Fascicule focalizate

Fasciculele focalizate generate de majoritatea tipurilor de laseri sunt de asemenea utile în spectroscopie din diferite motive. Unul este acela că ele permit să se folosească lungimi de drum foarte mari prin probe, pentru că fasciculul are o secţiune foarte mică, chiar după mai multe reflexii. Un fascicul bine definit presupune şi că detectorul poate fi conceput să colecteze numai radiaţia care a trecut printr-o probă şi poate fi ecranată mult mai eficient împotriva luminii împrăştiate reziduale. În plus, cu un fascicul focalizat, zona de interacţiune din spectroscopia Raman este mult mai bine definită decât în spectroscopia convenţională şi deci poate fi optimizată partea optică a spectrometrului.

Similar cu puterea înaltă de emisie a laserilor, capacitatea unui fascicul nedivergent face posibilă şi un tip calitativ diferit de spectroscopie. Fasciculul este atât de bine definit încât este posibil să se observe tranziţii Raman foarte apropiate de direcţia de propagare a fasciculului incident (şi nu perpendicular pe el). Această configuraţie se foloseşte în tehnica numită **spectroscopia Raman stimulată**. În această formă a spectroscopiei Raman, radiaţia Stokes şi anti-Stokes din sensul direct este suficient de puternică

pentru a suferi o mai mare împrăştiere şi deci cedează sau captează mai multe cuante de energie de la moleculele din probă. Această împrăştiere multiplă conduce la linii cu frecvenţele $\nu_i \pm 2\nu_M$, $\nu_i \pm 3\nu_M$, etc., unde ν_i este frecvenţa radiaţiei incidente, iar ν_M - frecvenţa unei excitaţii moleculare.

Spectroscopia Raman a fost revitalizată prin introducerea laserilor. Au fost comentate deja perfecţionările tehnice provenite de la puterile înalte şi focalizarea fasciculului incident. Monocromaticitatea sa este de asemenea un mare avantaj, întrucât acum este posibil să se observe lumina împrăştiată, care diferă numai prin fracţiuni de cm^{-1} de radiaţia incidentă. O astfel de rezoluţie înaltă este deosebit de utilă pentru observarea structurii de rotaţie a liniilor Raman, întrucât tranziţiile de rotaţie sunt de ordinul a câtorva cm^{-1}. Monocromaticitatea permite de asemenea să se facă observaţii foarte apropiate de frecvenţele de absorbţie, conducând la tehnica de spectroscopie Raman de rezonanţă (§16.15).

Laserul nu numai că aduce perfecţionări tehnicilor existente, dar a permis introducerea de noi tehnici, calitativ diferite. De exemplu, intensitatea tranziţiilor Raman poate fi amplificată prin spectroscopia Raman anti-Stokes coerentă (CARS, §16.15).

Tranziţii cu precizie specificată

Caracterul monocromatic al radiaţiei laser este o caracteristică extrem de importantă, pentru că permite excitarea unor stări specifice cu precizie foarte ridicată. O consecinţă a specificităţii stării pentru fotochimie este că iluminarea unei probe poate fi precisă fotochimic şi deci eficientă în stimularea unei reacţii, întrucât frecvenţa sa poate fi reglată exact la o absorbţie. Aceasta se deosebeşte de radiaţia de la o sursă convenţională cu banda largă, din care majoritatea nu este absorbită şi deci se pierde.

Excitarea specifică a unei stări excitate particulare a unei molecule poate amplifica mult viteza unei reacţii chiar la temperaturi scăzute. Viteza unei reacţii creşte în general la creşterea temperaturii, pentru că se amplifică energia diferitelor moduri de mişcare ale moleculei. Dar această amplificare creşte energia tuturor modurilor, chiar şi a acelora care nu contribuie apreciabil la viteza de reacţie. Cu un laser se poate excita modul semnificativ cinetic şi deci creşterea vitezei se realizează cel mai eficient. De exemplu, reacţia:

$$BCl_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\text{–}BCl_2 + HCl$$

are loc în mod normal numai peste 600°C, în prezenţa unui catalizator; expunerea la radiaţia laserului de CO_2 de 10,6 μm conduce la formarea produşilor la temperatura camerei fără catalizator. Potenţialul comercial al acestui procedeu este considerabil (cu condiţia ca fotonii laser să poată fi obţinuţi suficient de ieftin), întrucât compuşii sensibili la căldură, cum sunt produsele farmaceutice, pot fi fabricate la temperaturi mai scăzute decât în reacţiile convenţionale.

O aplicaţie legată de aceasta este studiul **dinamicii reacţiilor stare-la-stare**, în care o stare specifică unei molecule de reactant este excitată şi se

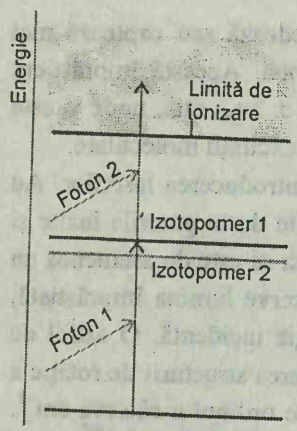


Fig. 17.35. Într-o metodă de separare a izotopilor, un foton excită un izotopomer într-o stare excitată şi apoi un al doilea foton realizează fotoionizarea. Realizarea primei etape depinde de masa nucleară.

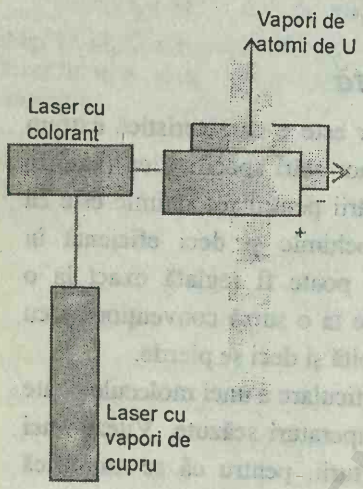


Fig. 17.36. Schema experimentală pentru separarea izotopică. Laserul cu colorant care este alimentat de un laser cu vapori de cupru, fotoionizează selectiv atomii de U, conform masei lor, iar ionii sunt deviaţi de câmpul electric aplicat între plăci.

înregistrează nu numai viteza cu care se formează produşii, ci şi stările în care se obţin. Astfel de studii dau informaţii extrem de detaliate asupra evoluţiei energiei în reacţiile chimice (capitolul 27).

Separarea izotopilor

Selectivitatea cu precizie a stărilor constituie un alt potenţial considerabil pentru **separarea izotopilor cu laseri**. Separarea izotopilor este posibilă pentru că doi **izotopomeri** sau specii care diferă numai prin compoziţia lor izotopică, au nivelele de energie uşor diferite şi deci frecvenţe de absorbţie uşor diferite.

O direcţie este folosirea **fotoionizării**, adică expulzarea unui electron prin absorbţia radiaţiei electromagnetice. Fotoionizarea directă prin absorbţia unui singur foton nu distinge între izotopomeri, pentru că nivelul superior aparţine unei benzi continue; pentru a distinge izotopomerii este necesar să avem de-a face cu stări discrete. Ca urmare, sunt necesare cel puţin două procese de absorbţie. În prima etapă, un foton excită un atom pe o stare superioară, iar în treapta a doua un foton realizează fotoionizarea de la acea stare (Fig. 17.35). Separarea celor două stări implicate în prima etapă depinde de masa nucleară şi dacă radiaţia laser se reglează la acea frecvenţă, numai unul din izotopomeri va suferi excitaţie şi deci va fi disponibil pentru fotoionizare în etapa a doua. Un exemplu pentru acest procedeu este fotoionizarea vaporilor de uraniu, în care laserul incident este reglat să excite ^{235}U şi nu ^{238}U. Atomii de ^{235}U din fasciculul atomic sunt ionizaţi prin procesul în două etape; ei sunt apoi atraşi spre un electrod negativ şi pot fi colectaţi (Fig. 17.36). Acest procedeu se foloseşte în ultima etapă în instalaţiile de separare a uraniului.

Izotopomerii moleculari se folosesc în tehnici bazate pe **fotodisociere**, adică fragmentarea unei molecule urmând absorbţiei unei radiaţii electromagnetice. Problema centrală este realizarea selectivităţii ambelor mase (ceea ce impune ca excitarea să aibă loc între stări discrete) şi disocierii (care necesită excitarea pe stări continue). Într-una din metode se folosesc doi laseri: un foton în infraroşu excită selectiv un izotopomer pe un nivel vibraţional superior şi apoi un foton ultraviolet completează procesul de fotodisociere (Fig. 17.37). Un alt procedeu foloseşte absorbţia multifotonică în cadrul stării electronice fundamentale (Fig. 17.38): primii câţiva fotoni sunt sensibili la masă, dar apoi ei conduc la un influx succesiv de fotoni, suficient pentru a completa procesul de disociere. Izotopomerii $^{32}SF_6$ şi $^{34}SF_6$ au fost separaţi în acest fel.

Într-un al treilea procedeu, o specie excitată vibraţional selectiv poate reacţiona cu altă specie şi conduce la produşi care pot fi separaţi chimic. Acest procedeu a fost folosit cu succes pentru a separa izotopii pentru B, N, O şi cel mai eficient pentru H. O variantă a acestui procedeu este de a realiza **fotoizomerizarea** selectivă, prin conversia unei specii într-unul din izomerii săi (în special, un izomer geometric) la absorbţia radiaţiei electromagnetice. Din nou absorbţia iniţială, care este selectivă izotopic, deschide calea

BCU IAŞI CENTRUL DE CARTE

absorbţiei succesive şi formarea unui izomer geometric care poate fi separat chimic. Metoda a fost folosită la fotoizomerizarea CH_3NC la CH_3CN.

O altă metodă de abordare mai fizică, aceea de **fotodeflexie** se bazează pe reculul care are loc când un foton este absorbit de un atom şi impulsul fotonului (egal cu h/λ) este transferat atomului. Atomul este deviat de la traiectoria sa iniţială numai dacă are loc absorbţia, iar radiaţia incidentă poate fi reglată pentru un anumit izotop. Devierea este foarte mică şi deci un atom trebuie să absoarbă zeci de fotoni înainte ca traiectoria să se schimbe suficient pentru a permite colectarea. De exemplu, dacă un atom de Ba absoarbe cca. 50 de fotoni cu lumina de 550 nm, el va fi deviat doar cu cca. 1 nm după un parcurs de 1 m.

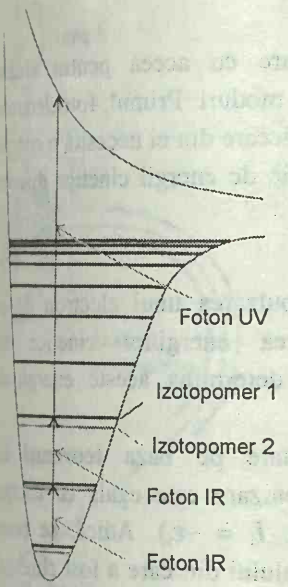


Fig. 17.37. Izotopomerii pot fi separaţi folosind absorbţia lor selectivă pentru fotonii din infraroşu (IR), urmată de fotodisocierea cu un foton ultraviolet (UV).

Tehnici în puls

Capacitatea laserilor de a produce pulsuri cu durata foarte scurtă este deosebit de utilă în chimie, unde dorim să înregistrăm procese în timp. Laserii cu întrerupere Q produc pulsuri de nanosecunde, care în general sunt suficient de rapide pentru studiul reacţiilor cu viteze controlate de viteza cu care reactanţii se deplasează printr-un mediu fluid. Cu toate acestea, pentru studiul vitezelor cu care energia se transformă dintr-un mod în altul în cadrul unei molecule, avem nevoie de o scară mai scurtă de timp, de pulsuri de picosecunde. Această scară de timp este disponibilă de la laseri cu moduri sincronizate, iar tehnicile moderne au redus scara de timp a pulsurilor la domeniul femtosecundelor (1 fs = 10^{-15} s), cel mai scurt puls semnalat fizic fiind de cca. 6 fs, corespunzând unui pachet de radiaţie electromagnetică de numai câteva lungimi de undă. În §27.5 se vor prezenta unele informaţii obţinute din această spectroscopie a femtosecundelor. Tehnicile în puls sunt folosite pentru studiul proceselor dinamice ultrarapide, cum este transferul de energie şi conversia dintr-un mod de mişcare în altul. Ele se folosesc pentru studiul relaxării unui set perturbat de populaţii de nivele la echilibru termic şi, de importanţă deosebită în chimie, pentru studiul vitezelor reacţiilor rapide.

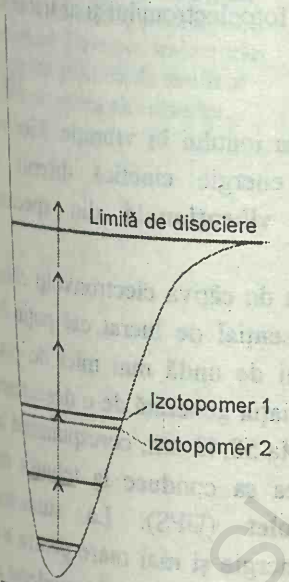


Fig. 17.38. Într-o schemă alternativă pentru separarea izotopomerilor se foloseşte absorbţia multifotonică a fotonilor din infraroşu pentru a atinge limita de disociere a unei stări electronice fundamentale.

SPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICĂ

Tehnica spectroscopiei fotoelectronice (PES) măsoară energiile de ionizare ale moleculelor, în urma expulzării electronilor de pe diferiţi orbitali şi foloseşte informaţiile pentru a deduce energiile orbitalilor. Tehnica se foloseşte de asemenea în studiul solidelor şi în capitolul 28 se vor prezenta informaţiile pe care le oferă despre speciile de la sau de pe suprafeţe.

17.8. Principiul metodei

Întrucât energia se conservă când un foton ionizează o probă, energia fotonului incident $h\nu$ trebuie să fie egală cu suma energiei de ionizare I a probei şi energia cinetică a **fotoelectronului**, adică electronul expulzat (Fig. 17.39):

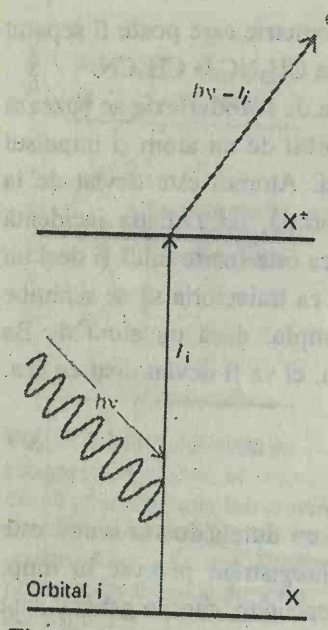


Fig. 17.39. Un foton incident transportă o energie $h\nu$; este necesară o energie I_i pentru a îndepărta electronul dintr-un orbital i, iar diferenţa apare ca energie cinetică a electronului.

$$h\nu = \tfrac{1}{2} m_e \omega^2 + I$$

Această ecuaţie (care este asemănătoare cu aceea pentru efectul fotoelectric, §11.2) poate fi prelucrată în două moduri. Primul, fotoelectronii pot proveni dintr-o serie de orbitali diferiţi şi fiecare din ei necesită o energie de ionizare diferită. Deci se vor obţine o serie de energii cinetice diferite, fiecare satisfăcând expresia:

$$h\nu = \tfrac{1}{2} m_e \omega^2 + I_i \qquad (5)$$

unde I_i este energia de ionizare pentru expulzarea unui electron de pe orbitalul i. Prin urmare, prin măsurarea energiilor cinetice ale fotoelectronilor şi cunoscând pe ν se pot determina aceste energii de ionizare.

Spectrele fotoelectronice sunt interpretate pe baza **teoremei lui Koopmans,** care stabileşte că energia de ionizare este egală cu energia orbitalului electronului expulzat (mai precis: $I_i = -\varepsilon_i$). Adică, se poate identifica energia de ionizare cu energia orbitalului din care a fost eliminat. Cu toate acestea, teorema este doar aproximativă, întrucât ea nu ţine seama de faptul că electronii rămaşi îşi rearanjează distribuţiile când are loc ionizarea.

A doua prelucrare ţine seama de faptul că expulzarea unui electron poate lăsa un ion într-o stare excitată vibraţional. Atunci nu tot excesul de energie al fotonului apare ca energie cinetică a fotoelectronului şi ar trebui să scriem:

$$h\nu = \tfrac{1}{2} m_e \omega^2 + I_i + E_{vib}^{+} \qquad (6)$$

unde E_{vib}^{+} este energia folsită pentru excitarea ionului în vibraţie. Fiecare cuantă vibraţională excitată determină o energie cinetică diferită a fotoelectronului şi conduce la **structura vibraţională** din spectrul fotoelectronic.

Energiile de ionizare ale moleculelor sunt de câţiva electronvolţi chiar pentru electronii de valenţă, de aceea este esenţial de lucrat cel puţin în regiunea ultraviolet a spectrului şi cu lungimi de undă mai mici de cca. 200 nm. O serie de lucrări s-au efectuat cu radiaţia generată de o descărcare în heliu: linia He(I) ($1s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2$) este situată la 58,43 nm, corespunzând la o energie a fotonului de 21,22 eV. Folosirea sa conduce la tehnica de **spectroscopie fotoelectronică în ultraviolet** (UPS). La studierea electronilor miezului sunt necesari fotoni cu energie şi mai mare pentru a-i expulza: se folsesc raze X, iar tehnica se notează XPS. O versiune modernă a PES foloseşte radiaţia sincrotronică (§16.1), care poate fi reglată continuu între energiile UV şi de raze X. Informaţii suplimentare care constau în variaţia probabilităţii de fotoexpulzare cu lungimea de undă stau la baza unei metode adecvate pentru identificarea elementului şi orbitalului din care are loc fotoionizarea.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

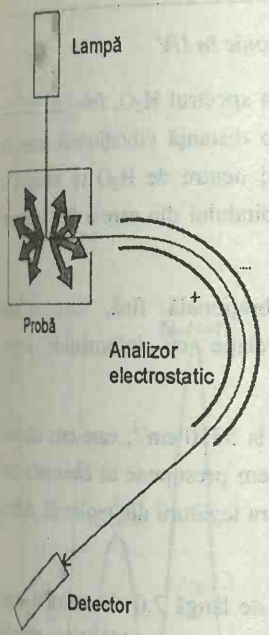


Fig. 17.40. Un spectrometru fotoelectronic constă dintr-o sursă a radiației ionizante (ca o lampă cu descărcare în heliu pentru UPS și o sursă de raze X pentru XPS), un analizor electrostatic și un detector de electroni. Devierea traiectoriei electronilor produsă de analizor depinde de viteza electronilor.

Exemplul 17.4. *Interpretarea unui spectru fotoelectronic*

Fotoelectronii expulzați din N_2 cu radiația He(I) au energie cinetică de 5,6 eV. Care este energia lor de ionizare?

Metoda. Folosim ec. 5, cu 1 eV = 8065,5 cm^{-1}.

Rezolvare. Radiația Heliu (I) de lungime de undă 58,43 nm are numărul de undă $1{,}711\times10^5$ cm^{-1} și corespunde prin urmare unei energii de 21,22 eV. Atunci, din ec. 5,

$$21{,}22 \text{ eV} = 5{,}63 \text{ eV} + I_i$$

și deci I_i = 15,59 eV.

Comentariu. Această energie de ionizare (care corespunde la 1504 kJ/mol) este energia necesară pentru a îndepărta un electron din HOMO al moleculei de N_2, și anume din orbitalii lianți (vezi Fig. 14.27).

Exercițiul E17.4. În aceleași condiții se detectează și electroni de 4,53 eV. La ce energie de ionizare corespund? Să se sugereze originea. [16,7 eV, $1\pi_u$]

Energiile cinetice ale fotoelectronilor s-au măsurat folosind un deflector electrostatic (Fig. 17.40) care produce diferite devieri ale traiectoriei fotoelectronilor la trecerea lor între plăcile încărcate. Pe măsură ce intensitatea câmpului crește, electroni de diferite viteze și deci de energii cinetice diferite ating detectorul. Astfel, fluxul de electroni poate fi înregistrat și reprezentat în funcție de energia cinetică pentru a obține spectrul fotoelectronic. Aceste tehnici dau rezoluții de energie de cca. 5 meV, corespunzând la cca. 40 cm^{-1}.

17.9. Spectroscopia fotoelectronică în ultraviolet

Un spectru fotoelectronic tipic (al HBr) este prezentat în Fig. 17.41. Dacă nu ținem seama de structura fină, se vede că liniile HBr se împart în două grupe principale. Electronii cel mai puțin legați (cu energiile de ionizare cele mai joase și deci cu energiile cinetice cele mai mari la expulzare) sunt aceia din perechea neparticipantă, neliantă a Br (cu I = 11,88 eV). Energia de ionizare următoare se situează la 15,2 eV și corespunde îndepărtării unui electron din legătura σ a HBr.

Spectrul HBr arată că expulzarea unui electron σ este însoțită de o lungă progresie vibrațională. Principiul Franck-Condon ar explica această progresie dacă expulzarea ar fi însoțită de o variație apreciabilă a lungimii de echilibru a lagăturii între HBr față de HBr^+, întrucât ionul este format într-o stare cu legătura comprimată, ceea ce corespunde la un efect liant important al electronilor σ. Lipsa unei structuri vibraționale mai mari în cele două benzi notate $^2\Pi$ este compatibilă cu rolul neliant al perechii de electroni neparticipanți $2p\pi$ ai Br, întrucât lungimea de echilibru a legăturii este puțin modificată la îndepărtarea unui electron.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

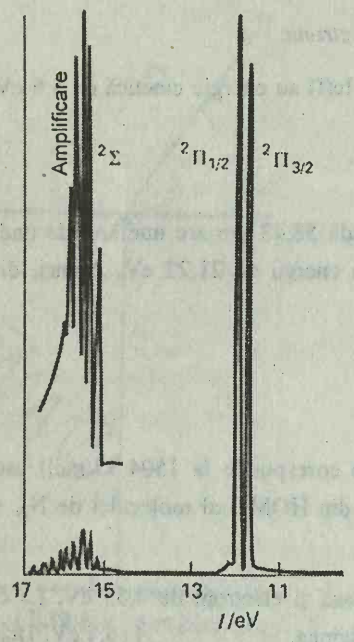


Fig. 17.41. Spectrul fotoelectronic al HBr. Benzile cu energiile cele mai joase (Π) corespund la ionizarea unui electron din perechea neparticipantă a Br. Banda cu energie de ionizare mai mare (Σ) corespunde ionizării unui electron liant. Structura ultimei benzi se datoreşte excitării vibraţionale a HBr^+ care rezultă din ionizare.

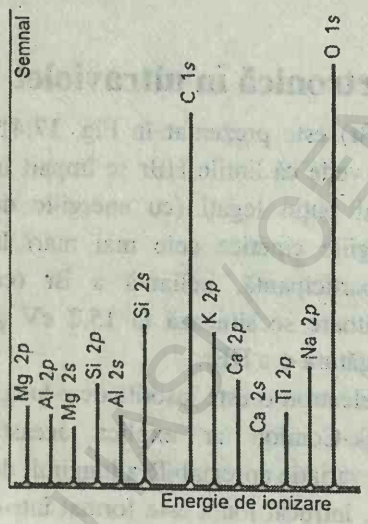


Fig. 17.42. Spectrul fotoeletronic de raze X al unei probe de praf lunar, cu atribuirea respectivă. (Adaptat din *Physical methods and molecular structure*, The Open University Press (1977).)

Exemplul 17.5. *Interpretarea unui spectru fotoelectronic în UV*

Electronii cu energia cinetică cea mai mare din spectrul H_2O, folosind radiaţia de 21,22 eV a He sunt de cca. 9 eV şi prezintă o distanţă vibraţională mare, de 0,41 eV. Modul de întindere simetric al moleculei neutre de H_2O se situează la 3652 cm^{-1}. Ce concluzii se pot trage din natura orbitalului din care a fost expulzat electronul?

Metoda. Trebuie să interpretăm structura vibraţională fină, care reflectă caracteristicile vibraţionale ale ionului, în corelaţie cu informaţiile asupra caracteristicilor vibraţionale ale moleculei neutre.

Rezolvare. Întrucât energia de 0,41 eV corespunde la 3310 cm^{-1}, care este similară cu valoarea 3652 cm^{-1} din molecula neionizată, putem presupune că electronul este expulzat dintr-un orbital care are influenţă mică asupra legăturii din moleculă. Adică, fotoexpulzarea este dintr-un orbital puternic neliant.

Exerciţiul E17.5. În acelaşi spectru al H_2O, banda de lângă 7,0 eV indică o lungă serie vibraţională cu intervalul de 0,125 eV. Modul de deformare al H_2O este situat la 1596 cm^{-1}. Ce concluzii se pot trage asupra caracteristicilor orbitalului ocupat de fotoelectron?

[Electronul a contribuit la legătura dintre atomi de hidrogen neînvecinaţi]

17.10. Spectroscopia fotoelectronică de raze X

În XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), energia fotonului incident este atât de mare, încât electronii sunt expulzaţi din miezurile interioare ale atomilor. În primă aproximaţie, n-ar trebui să ne aşteptăm ca energiile de ionizare ale miezurilor să fie sensibile la legături între atomi, întrucât ei sunt prea strâns legaţi pentru a fi puternic afectaţi de modificări care însoţesc formarea legăturilor. Aceasta este în mare măsură adevărat şi energiile de ionizare ale miezului sunt caracteristice mai mult atomilor individuali decât întregii molecule. În consecinţă, XPS dă linii caracteristice elementelor prezente într-un compus sau aliaj. De exemplu, energiile de ionizare ale învelişului *K* al elementelor din perioada a doua sunt:

Li	Be	B	C	N	O	F
50	110	190	280	400	530	690 eV

Detectarea uneia dintre valori (şi a valorilor corespunzătoare expulzării din alte învelişuri interioare) indică prezenţa elementului respectiv. Fig. 17.42, de exemplu, arată rezultatul unei analize fotoelectronice de raze X a unei roci lunare aduse de una din Misiunile Apollo. Această aplicare a analizei chimice a determinat o nouă denumire: **spectroscopie electronică pentru analiza chimică** sau ESCA (de la electron spectroscopy for chemical analysis). Tehnica este limitată în principal la studiul straturilor superficiale (după cum vom examina în capitolul 28), întrucât, chiar dacă razele X pot penetra în volumul probei, electronii expulzaţi nu pot scăpa decât pe o

distanţă de câţiva nanometri de la suprafaţă. Cu toată această limitare (sau tocmai datorită ei) tehnica este deosebit de utilă pentru studiul stării suprafeţei catalizatorilor heterogeni, a diferenţelor între structurile de la suprafaţă şi din volum şi a proceselor care pot determina degradarea semiconductorilor la temperaturi ridicate şi a filmelor semiconductoare.

Deşi, în general, este adevărat că energiile de ionizare ale miezului nu sunt afectate de formarea legăturilor, aceasta nu este în întregime adevărat şi mici modificări pot fi detectate şi interpretate pe baza înconjurării atomilor. De exemplu, ionul azidă N_3^- dă un spectru prezentat în Fig. 17.43. Deşi spectrul se situează în regiunea de 400 eV (şi deci este tipic pentru electronii 1*s* ai N) el are o structură de dubleţi cu scindarea de 6 eV. Această scindare poate fi înţeleasă observând că structura ionului este $\ddot{N}=N=\ddot{N}$, cu distribuţia de sarcină (–, +, –). Deci, prezenţa sarcinilor negative pe atomii terminali scade energiile de ionizare ale miezului, în timp ce sarcina pozitivă pe atomul central la măreşte. Această neechivalenţă a atomilor conduce la două linii în spectru cu raportul intensităţilor 2:1. Astfel de observaţii pot fi folosite pentru a obţine informaţii valoroase privind prezenţa atomilor neechivalenţi chimic ai aceluiaşi element.

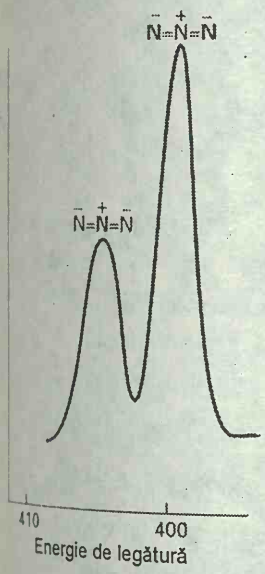
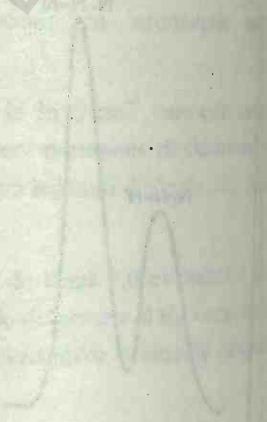


Fig. 17.43. Spectrul fotoelectronic al NaN_3 solid, excitat cu radiaţia *K* a Al, indicând regiunea de ionizare a miezului atomilor de N şi atribuirea liniilor.
(K. Siegbahn şi colab. *Science*, **176**, 245 (1972).)

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Folosirea **principiului Franck-Condon** pentru explicarea structurii vibraţionale a tranziţiilor electronice şi conceptul de **tranziţie verticală** (§17.1).
2. **Regula de selecţie Laporte** şi **caracterul vibronic al tranziţiilor *d-d*** din complecşi (§17.2).
3. **Tranziţii cu transfer de sarcină** şi **tranziţii** $\pi^* \leftarrow \pi$ şi $\pi^* \leftarrow n$ (§17.2).
4. Mecanismele **fluorescenţei** şi **fosforescenţei** şi caracteristicile unui **spectru de fluorescenţă** (§17.3).
5. Meacanismul **schimbului intersistemic** (§17.3) şi **conversia internă** care conduce la **predisociere** (§17.4).
6. Principiile **acţiunii laserilor**, cuprinzând **inversarea populaţiilor**, **pompajul** şi diferenţa dintre laserii cu **trei nivele** şi cu **patru nivele** (§17.5).
7. Caracteristicile radiaţiei laser şi formarea pulsurilor prin **întreruperea Q** şi **sincronizarea modurilor** (§17.5).
8. Exemple de laseri uzuali, incluzând **laseri în stare solidă, laseri cu gaze, laseri cu ioni, laseri chimici, laseri exciplex, laseri cu coloranţi** şi **laseri semiconductori** (§17.6).
9. Aplicaţii ale laserilor în chimie şi în special la **spectroscopia multifotonică, spectroscopia Raman cu laser, selecţia stării cu precizie** şi **reacţii rapide** (§17.7).
10. Tehnica **spectroscopiei fotoelectronice în ultraviolet** şi **spectroscopiei fotonice de raze X** (§17.8).



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

18 SPECTROSCOPIE 3 REZONANŢĂ MAGNETICĂ

Rezonanţa magnetică nucleară

18.1. Energiile nucleelor în câmp magnetic

18.2. Deplasarea chimică

18.3. Structura fină

Tehnici în puls în RMN

18.4. Vectorul magnetizare

18.5. Lăţimea liniilor şi procese de relaxare

18.6. Efectul Overhauser nuclear

18.7. RMN bidimensională

18.8. RMN în stare solidă

Rezonanţa electronică de spin

18.9. Valoarea factorului *g*

18.10. Structura hiperfină

Verificarea cunoştinţelor

Una din metodele spectroscopice cele mai frecvent utilizate în chimie foloseşte conceptul clasic de rezonanţă. În această metodă are loc o aranjare a nivelelor energetice prin aplicarea unui câmp magnetic până când separarea de enegie corespunde frecvenţei unui câmp electromagnetic şi se observă o absorbţie puternică.

Capitolul începe cu explicarea rezonanţei magnetice nucleare convenţionale (RMN), care arată modul în care frecvenţa de rezonanţă a unui nucleu magnetic este afectată de înconjurarea sa electronică şi de nucleele magnetice din vecinătatea sa. Vom trece apoi la variantele moderne ale RMN, care se bazează pe folosirea pulsurilor de radiaţie electromagnetică şi prelucrarea semnalului rezultat prin tehnici de transformată Fourier. În afară de sensibilitatea lor mult mai mare, tehnicile RMN cu transformată Fourier conduc la metode de simplificare a spectrelor şi obţinerea de informaţii dinamice printr-o analiză a timpilor de relaxare a spinului. Ele sunt aplicabile şi probelor în stare solidă, unde problema cea mai importantă este lăţimea liniilor.

Mult mai puţin folosită este tehnica analoagă a rezonanţei electronice de spin. Aici tehnicile experimentale sunt încă asemănătoare cu cele folosite la început de RMN. Cu toate acestea, informaţiile obţinute din RES sunt deosebit de utile pentru determinarea proprietăţilor radicalilor şi ale complecşilor metalelor d.

Când două pendule sunt situate pe un suport comun, uşor flexibil şi unul dintre ele este pus în mişcare, celălalt intră şi el în oscilaţie prin mişcarea axului comun. Ca urmare, energia se transferă între cele două pendule. Transferul de energie are loc cel mai eficient când frecvenţele celor două pendule sunt identice. Condiţia de cuplaj efectiv, puternic când frecvenţele a doi oscilatori sunt identice se numeşte **rezonanţă**, iar energia de excitare se spune că **rezonează** între oscilatorii cuplaţi.

Rezonanţa este baza a numeroase fenomene cotidiene, incluzând răspunsul radioului la oscilaţiile slabe ale câmpului electromagnetic generat de un emiţător la distanţă. În acest capitol vom examina unele aplicaţii

spectroscopice care, după cum s-au dezvoltat iniţial (şi în unele cazuri şi în prezent) depind de egalarea unui set de nivele de energie cu energia unei surse de radiaţie monocromatică şi observarea absorbţiei intense care are loc la rezonanţă.

REZONANŢA MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Multe nuclee posedă moment unghiular de spin. Un nucleu cu numărul cuantic de spin I (care poate fi întreg sau semiîntreg, dar în nici un caz negativ) are următoarele proprietăţi:

1. Un moment unghiular cu valoarea $\sqrt{I(I+1)}\hbar$
2. O componentă a momentului unghiular $m_I\hbar$ în jurul unei axe arbitrare, unde:
   $m_I = I, I-1, \ldots, -I$
3. Dacă $I > 0$, un moment cu mărime constantă, şi o orientare determinată de valoarea lui m_I.

Faptul că un nucleu are un moment magnetic înseamnă că, într-o anumită măsură, el se comportă ca un mic magnet.

Conform celei de a doua proprietăţi, spinul şi deci momentul magnetic al nucleului poate lua $2I + 1$ orientări diferite faţă de axă. Un proton are $I = 1/2$ şi spinul său poate adopta oricare din cele două orientări; un nucleu de ^{14}N are $I = 1$ şi spinul poate adopta oricare din cele trei orientări. În cea mai mare parte a acestui capitol vom considera **nucleele cu spin 1/2**, care sunt nuclee cu $I = 1/2$. Pe lângă protoni, spin 1/2 mai posedă şi nucleele: ^{13}C, ^{19}F şi ^{31}P. Starea cu $m_I = +1/2$ (↑) se notează α, iar starea cu $m_I = -1/2$ (↓) se notează β. Trebuie remarcat că două nuclee foarte răspândite, ^{12}C şi ^{16}O au spinul zero şi deci momentul magnetic zero şi astfel sunt transparente în rezonanţa magnetică.

18.1. Energiile nucleelor în câmp magnetic

Momentul magnetic nuclear al unui nucleu se notează μ (acelaşi simbol se foloseşte şi pentru momentul de dipol electric al unei molecule, dar există puţine şanse de confuzie). Componenta momentului magnetic pe axa z, μ_z, este proporţională cu componenta momentului unghiular de spin pe această axă $m_I\hbar$ şi se scrie:

$$\mu_z = \gamma m_I \hbar \qquad (1)$$

Coeficientul de proporţionalitate γ se numeşte **raport giromagnetic** al nucleului. Teoriile structurii nucleare nu sunt încă suficient de avansate pentru ca γ să fie calculat cu precizie şi este tratat ca o mărime empirică (tabelul18.1). Momentul magnetic se exprimă adesea prin **factorul nuclear**, g_I şi **magnetonul nuclear** μ_N folosind relaţiile:

$$\gamma\hbar = g_I\mu_N \qquad \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5{,}051\times10^{-27}\ \mathrm{J\,T^{-1}} \qquad (2)$$

Tabel 18.1. Proprietăţi ale spinului nuclear

Nuclidul	Proporţia naturală	Spin I	Valoarea g_I
^1n		1/2	–3,826
^1H	99,98	1/2	5,586
^2H	0,02	1	0,857
^{13}C	1,11	1/2	1,405
^{14}N	99,64	1	0,404

unde m_p este masa protonului. Factorii g nucleari sunt numere de ordinul unităţilor (tabel 18.1): valori pozitive ale lui g desemnează un moment magnetic paralel cu spinul, valori negative indică faptul că momentul magnetic şi spinul sunt antiparaleli. Magnetonul nuclear este de cca. 2000 de ori mai mic decât magnetonul Bohr şi deci momentele magnetice nucleare sunt de cca. 2000 de ori mai slabe decât momentul magnetic al spinului electronic.

Esenţa experimentului de rezonanţă

Fiecare valoare a lui m_I corespunde la o orientare diferită a spinului nuclear şi prin urmare şi a momentului magnetic nuclear. Într-un câmp magnetic B, cele $2I + 1$ orientări ale nucleului au energii diferite, date de:

$$E_{m_I} = -\mu_z B = -\gamma\hbar B m_I \qquad (3a)$$

Aceste energii se exprimă adesea prin **frecvenţa Larmor** ν_L:

$$E_{m_I} = -m_I h\nu_L, \qquad \text{unde} \quad \nu_L = \frac{\gamma B}{2\pi} \qquad (3b)$$

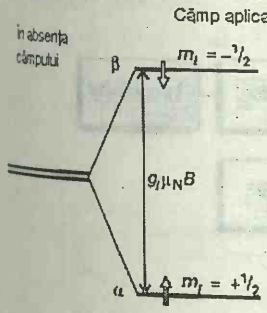


Fig. 18.1. Nivelele de energie ale spinului nuclear ale unui nucleu cu spinul 1/2 (ex. ^{1}H sau ^{13}C) într-un câmp magnetic. Rezonanţa are loc când separarea de energie dintre nivele egalează energia fotonilor din câmpul magnetic.

Cu cât câmpul magnetic este mai puternic, cu atât frecvenţa Larmor este mai mare. Un câmp de 12 T corespunde la o frecvenţă Larmor de cca. 500 MHz pentru protoni[1]. Separarea de energie între cele două stări cu nuclee de spin 1/2 (Fig. 18.1) este:

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \tfrac{1}{2}\gamma\hbar B - (-\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B) = \gamma\hbar B = h\nu_L \qquad (3c)$$

Pentru majoritatea nucleelor γ este pozitiv (şi $g_I > 0$). În astfel de cazuri, starea β se situează deasupra stării α şi există ceva mai mulţi spini α decât spini β. Dacă proba este supusă unei radiaţii cu frecvenţa ν, separările de energie intră în rezonanţă cu radiaţia, dacă frecvenţa satisface **condiţia de rezonanţă**:

$$h\nu = \gamma\hbar B = h\nu_L$$

Adică, rezonanţa are loc când $\nu = \nu_L$ şi radiaţia are chiar frecvenţa Larmor. La rezonanţă există cuplaj puternic între spinii nucleari şi radiaţie şi are loc absorbţie puternică, în care spinii suferă tranziţia $\beta \leftarrow \alpha$. La 12 T, protonii intră în rezonanţă la cca. 500 MHz (frecvenţa Larmor la acel câmp magnetic).

Principiul metodei

În forma sa cea mai simplă, **rezonanţa magnetică nucleară** (RMN) reprezintă studiul proprietăţilor moleculelor ce conţin nuclee magnetice prin aplicarea unui câmp magnetic şi observarea frecvenţei la care ei intră în rezonanţă cu un câmp electromagnetic variabil. Frecvenţele Larmor ale nucleelor la câmpuri folosite în mod normal se situează în domeniul de radiofrecvenţe al spectrului electromagnetic şi de aceea RMN este o tehnică

[1] În acest capitol, intensitatea câmpului magnetic, mai precis inducţia magnetică, se va exprima în tesla, T, unde 1T = 1 kg s^{-2} A^{-1}. În sistemele mai vechi de unităţi, inducţia magnetică se exprima în gauss, G şi 1T = 10^4 G.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de radiofrecvenţe. Când se aplică spinilor protonilor, tehnica se numeşte **rezonanţă magnetică de proton** (^{1}H-RMN). La început se puteau studia numai protonii şi nucleele de ^{19}F (care au momente magnetice relativ mari), dar în prezent se studiază curent o mare varietate de nuclee (în special ^{13}C şi ^{31}P).

Un spectrometru RMN constă dintr-un magnet care poate produce un câmp intens, uniform şi surse corespunzătoare ale radiaţiei electromagnetice de radiofrecvenţe. În instrumentele simple, câmpul magnetic este produs de un electromagnet sau de un magnet permanent. Pentru lucrări riguroase, se foloseşte un magnet supraconductor, capabil să genereze câmpuri de ordinul a 10 T şi mai mari (Fig. 18.2). Proba este plasată într-un magnet cilindric şi se roteşte la cca. 15 Hz. Rotirea ajută la îndepărtarea neomogenităţilor magnetice şi determină ca toate nucleele magnetice să fie supuse la acelaşi câmp mediu. Deşi un magnet supraconductor operează la temperatura heliului lichid (4 K), proba se află de obicei la temperatura camerei sau ceva mai jos.

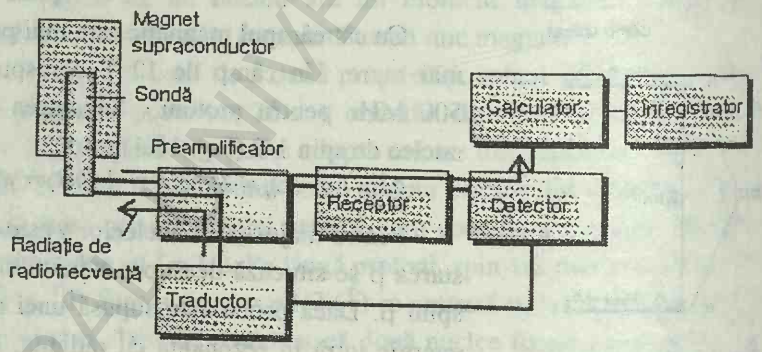


Fig. 18.2. Schema unui spectrometru RMN tipic. Legătura dintre traductor şi detector arată că frecvenţa înaltă a traductorului se scoate din semnalul primit de înaltă frecvenţă pentru a da un semnal de joasă frecvenţă pentru procesarea în calculator.

Folosirea câmpurilor magnetice mari are câteva avantaje. Avantajul cel mai important este că simplifică forma spectrelor şi astfel permite interpretarea lor mai uşoară. În §18.3 se va arăta cum se realizează această simplificare. Un alt avantaj este că viteza de preluare a energiei de către probă este mai mare într-un câmp ridicat. Există două contribuţii la această creştere. Una provine din diferenţa mai mare de populaţie între stările cu spini α şi β la câmpuri mari, întrucât diferenţa de populaţie este aproximativ proporţională cu B. A doua contribuţie provine din energia mai mare a fiecărui foton absorbit, care este de asemenea proporţională cu B. Rezultă că în total, semnalul este proporţional cu B^2.

JUSTIFICARE

Conform distribuţiei Boltzmann, raportul populaţiilor este:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/kT} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT}$$

Rezultă că:

$$\frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} \approx \frac{\Delta E}{2kT} = \frac{\gamma \hbar B}{2kT}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar diferenţa de populaţii este proporţională cu B. Energia fotonului absorbit când un nucleu efectuează o tranziţie de la starea sa inferioară în starea superioară este $h\nu$; la rezonanţă, ν este egal cu ν_L, iar ν_L este proporţional cu B. Prin urmare, la rezonanţă fiecare foton are o energie proporţională cu B.

18.2. Deplasarea chimică

Momentele magnetice nucleare interacţionează cu câmpul magnetic *local*. Câmpul local poate să difere de câmpul aplicat, întrucât ultimul induce momentul unghiular orbital electronic (adică, circulaţia curenţilor electronici) care conduc la un mic câmp magnetic suplimentar δB pe nuclee. Acest câmp suplimentar se exprimă convenţional prin:

$$\delta B = -\sigma B \qquad (4)$$

unde mărimea adimensională σ se numeşte **constanta de ecranare** pentru nucleul studiat (σ este de obicei pozitiv, dar poate fi şi negativ). Capacitatea câmpului aplicat de a induce un curent electronic în moleculă şi intensitatea câmpului magnetic local rezultat pe nucleu depind de detaliile structurii electronice din apropierea nucleului magnetic de interes, iar nuclee din diferite grupări chimice au constante de ecranare diferite. Calculul valorilor exacte ale constantei de ecranare este foarte dificil, dar caracteristicile sale sunt destul de bine înţelese şi ne vom concentra asupra acestui aspect.

Scara δ a deplasărilor chimice

Întrucât câmpul local total este:

$$B_{loc} = B + \delta B = (1 - \sigma)B$$

frecvenţa Larmor este:

$$\nu_L = \frac{\gamma B_{loc}}{2\pi} = (1-\sigma)\frac{\gamma B}{2\pi}$$

Acestă frecvenţă este diferită pentru nuclee situate în diferite înconjurări. Deci, diferite nuclee, chiar ale aceluiaşi element, intră în rezonanţă la frecvenţe diferite. Deşi aceste frecvenţe de rezonanţă diferite ar putea fi exprimate prin constantele de ecranare, este mai convenabil să fie exprimate printr-o mărime empirică numită deplasare chimică.

Deplasarea chimică a unui nucleu este diferenţa între frecvenţa de rezonanţă a nucleului analizat şi aceea a unui standard de referinţă. Standardul pentru protoni este rezonanţa protonilor din tetrametilsilan ($Si(CH_3)_4$, redat de obicei ca TMS), care se dizolvă fără reacţie în multe lichide. Pentru alte nuclee se folosesc alte standarde de referinţă. Pentru ^{13}C frecvenţa de referinţă este rezonanţa ^{13}C din TMS; pentru ^{31}P este rezonanţa ^{31}P din H_3PO_4 (aq) 85%. Distanţa rezonanţei unui anumit nucleu faţă de a standardului creşte cu intensitatea câmpului magnetic aplicat, întrucât câmpul local suplimentar este proporţional cu câmpul aplicat.

Deplasările chimice sunt redate pe **scara** δ, definită astfel:

$$\delta = \frac{\nu - \nu^o}{\nu^o} \times 10^6 \qquad (5)$$

În acestă expresie, ν^o este frecvenţa de rezonanţă a standardului. Avantajul scării δ este că deplasările măsurate pe ea sunt independente de câmpul aplicat (pentru că atât numărătorul, cât şi numitorul sunt proporţionale cu câmpul aplicat). Frecvenţele de rezonanţă însă depind de câmpul aplicat prin:

$$\nu - \nu^o = \nu^o \delta \times 10^{-6}$$

De exemplu, un nucleu cu δ = 1,00 într-un spectrometru care funcţionează la 500 MHz va rezona când:

$$\nu - \nu^o = (500\ \text{MHz}) \times (1{,}00) \times 10^{-6} = 500\ \text{Hz}$$

Într-un spectrometru care funcţionează la 100 MHz, deplasarea relativă faţă de semnalul de referinţă va fi de numai 100 Hz.

O valoare δ pozitivă arată că frecvenţa de rezonanţă a grupului de nuclee analizate este mai mare decât aceea a standardului. Deci, $\delta > 0$ arată că, în aceleaşi condiţii, câmpul magnetic local este mai puternic decât la nucleele din standard. În Fig. 18.3 se dau câteva deplasări chimice tipice. După cum rezultă din figură, nucleele diferitelor elemente au domenii foarte diferite de deplasări chimice. Acest domeniu indică varietatea înconjurărilor nucleelor din molecule. Constanta de ecranare σ este o indicaţie a ecranării sau dezecranării unui proton în sens absolut; valoarea deplasării chimice δ este o indicaţie a ecranării unui nucleu faţă de un standard (TMS pentru protoni).

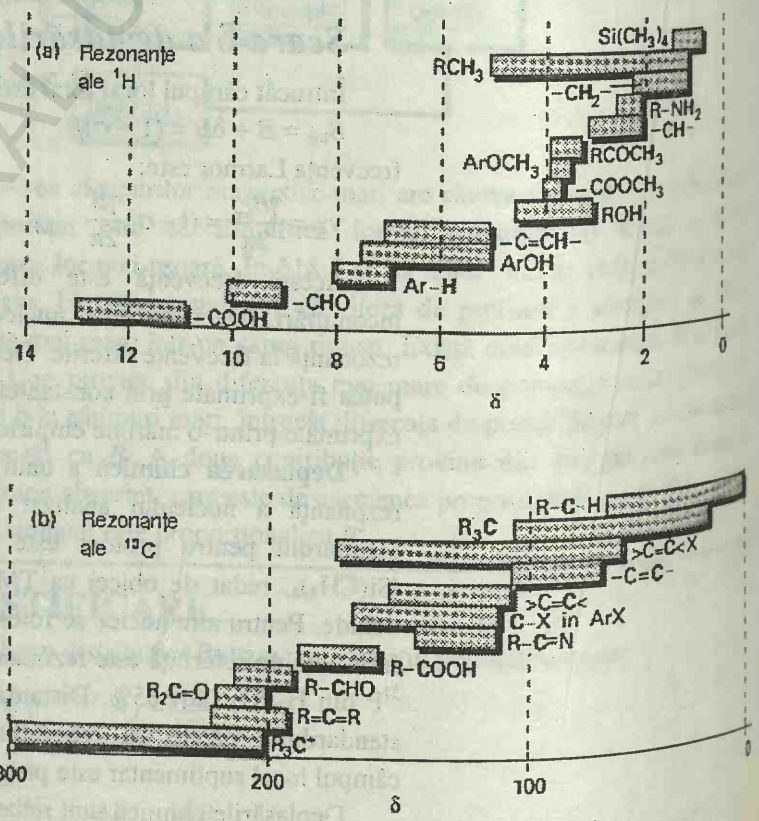


Fig. 18.3. Domeniul de deplasări chimice pentru (a) rezonanţe pentru ^{1}H şi (b) rezonanţe pentru ^{13}C.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezonanţa diferitelor grupe de nuclee

Existenţa unei deplasări chimice explică trăsăturile generale ale spectrului etanolului prezentat în Fig. 18.4. Protonii din CH_3 formează un grup de nuclee cu $\delta = 1$. Cei doi protoni din CH_2 se situează într-o parte diferită a moleculei, sunt supuşi la un câmp magnetic local diferit şi deci rezonează la $\delta \approx 3$. În fine, protonul grupei OH se află în altă înconjurare şi are o deplasare chimică $\delta = 4$.

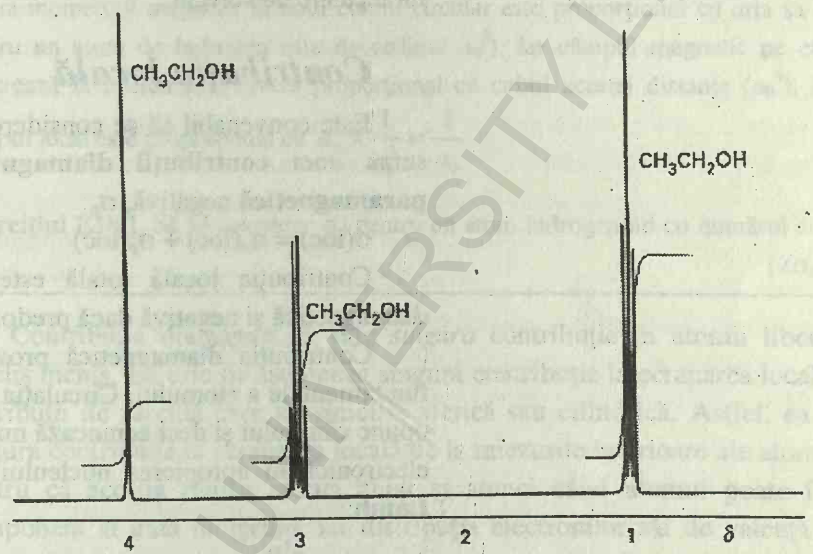


Fig. 18.4. Spectrul ^1H–RMN al etanolului. Literele îngroşate desemnează protonii care conduc la maximul de rezonanţă, iar curba cu inflexiune este semnalul integrat.

Intensităţile relative ale semnalului (ariile de sub liniile de absorbţie) pot fi folosite pentru a uşura atribuirea grupului de linii la gruparea chimică corespunzătoare. Determinarea ariei de sub linia de absorbţie reprezintă **integrarea** semnalului (tot aşa cum aria de sub curbă poate fi determinată prin integrare matematică). Spectrometrele pot integra automat absorbţia (cum se indică în Fig. 18.4). În etanol, intensităţile grupelor sunt în raportul 3:2:1, pentru că există trei protoni CH_3, doi protoni CH_2 şi un proton OH în fiecare moleculă. Calculul numărului de nuclee magnetice precum şi evaluarea deplasărilor lor chimice au o valoare analitică, întrucât permit identificarea unui compus prezent într-o probă.

Originea constantelor de ecranare

Calcularea constantelor de ecranare este o problemă foarte dificilă, chiar pentru molecule mici, pentru că necesită informaţii detaliate asupra distribuţiei densităţii electronice în starea fundamentală şi excitată a moleculei precum şi a energiilor de excitare. Un oarecare succes s-a obţinut cu calculul pentru molecule diatomice şi molecule poliatomice mici ca H_2O şi CH_4, dar pentru molecule mai mari este mult mai dificil. Cu toate acestea, s-a acumulat un volum considerabil de informaţii empirice utile pentru diferite contribuţii la deplasările chimice în moleculele mari şi s-a folosit pentru înţelegerea şi interpretarea unor observaţii sistematice.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Abordarea empirică presupune constanta de ecranare observată ca fiind suma a trei contribuţii:

$\sigma = \sigma(\text{loc}) + \sigma(\text{moleculă}) + \sigma(\text{solvent})$

Contribuţia locală, σ(loc) este în esenţă contribuţia electronilor atomului care conţine nucleul studiat. **Contribuţia moleculară**, σ(moleculă), este contribuţia de la grupe de atomi care formează restul moleculei. **Contribuţia solventului**, σ(solvent) este contribuţia de la moleculele de solvent.

Contribuţia locală

Este convenabil să se considere contribuţia la constanta de ecranare ca suma unei **contribuţii diamagnetice** pozitive, σ_d cu o **contribuţie paramagnetică** negativă, σ_p:

$\sigma(\text{loc}) = \sigma_d(\text{loc}) + \sigma_p(\text{loc})$

Contribuţia locală totală este pozitivă dacă predomină contribuţia diamagnetică şi negativă dacă predomină contribuţia paramagnetică.

Contribuţia diamagnetică provine din distribuţia electronică a stării fundamentale a atomului. Circulaţia lor generează un câmp magnetic care se opune câmpului şi deci ecranează nucleul. Mărimea σ_d depinde de densitatea electronică în apropierea nucleului şi poate fi calculată din formula lui **Lamb**:

$$\sigma_d = \frac{e^2\mu_0}{3m_e}\int_o^\infty r\rho(r)\mathrm{d}r \qquad (6)$$

În această expresie ρ este densitatea de probabilitate a electronului $\left(|\psi|^2\right)$ la o distanţă r de la nucleu, iar μ_0 este permeabilitatea vidului (o constantă fundamentală, vezi pe coperta interioară din faţă).

Exemplul 18.1. *Folosirea formulei lui Lamb*

Să se calculeze constanta de ecranare pentru protonul dintr-un atom de H liber.

Metoda. Pentru folosirea formulei lui Lamb, trebuie să exprimăm densitatea de probabilitate a electronului prin funcţia de undă a stării fundamentale 1*s* a atomului. Funcţiile de undă sunt date în tabelul 13.1 şi o integrală utilă este dată în exemplul 11.6.

Rezolvare. Densitatea electronică la o distanţă r de nucleul acestui atom monoelectronic este egală cu ψ^2, unde ψ este orbitalul 1*s* al atomului de hidrogen (§13.2):

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-r/a_0}$$

Atunci, din formula lui Lamb se obţine:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\sigma_d = \frac{e^2\mu_0}{3\pi m_e a_0^3}\int_0^\infty r e^{-2r/a_0}dr = \frac{e^2\mu_0}{3\pi m_e a_0^3}\times\frac{a_0^2}{4} = \frac{e^2\mu_0}{12\pi m_e a_0}$$

Folosind valorile constantelor fundamentale de pe coperta interioară, această expresie se evaluează la $1{,}78\times10^{-5}$.

Comentariu. Constanta de ecranare este invers proporţională cu raza Bohr. Această dependenţă de distanţă poate fi înţeleasă ca provenind din rezultatul clasic, conform căruia momentul magnetic al unui curent circular este proporţional cu aria sa (care pentru un atom de hidrogen este de ordinul a_0^2), iar câmpul magnetic pe care îl generează la nucleu este invers proporţional cu cubul acestei distanţe (a_0^3). Deci, câmpul local este proporţional cu $a_0^2\times\frac{1}{a_0^3} = \frac{1}{a_0}$.

Exerciţiul E18.1. Să se calculeze σ_d pentru un atom hidrogenoid cu numărul atomic Z. [$Z\sigma_d(H)$]

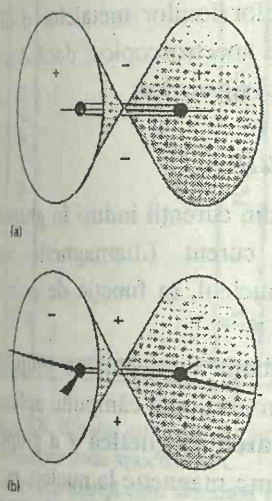


Fig. 18.5. Efectul grupelor vecine în RMN. (a) Protonii din HC≡CH sunt ecranaţi de curentul indus în legătura triplă, dar un proton perpendicular pe legătură este dezecranat. (b) Situaţia inversă este valabilă pentru protonii din apropierea unei duble legături C=C, întrucât câmpul aplicat poate induce un curent paramagnetic paralel cu axa unei duble legături.

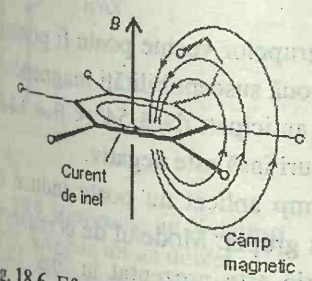


Fig. 18.6. Efecte de ecranare sau dezecranare a curentului inelului induse în inelul benzenic de câmpul aplicat. Protonii ataşaţi inelului sunt dezecranaţi, dar un proton aflat la un substituent cu proiecţia deasupra inelului este ecranat.

Contribuţia diamagnetică este *singura* contribuţie în atomii liberi cu înveliş închis. Ea este de asemenea singura contribuţie la ecranarea locală pe distribuţii de sarcină care au simetrie sferică sau cilindrică. Astfel, ea este singura contribuţie la ecranarea locală de la miezurile interioare ale atomilor, pentru că aceştia rămân sferici chiar şi atunci când atomul poate fi un component al unei molecule, iar distribuţia electronilor săi de valenţă este puternic deformată.

Contribuţia diamagnetică este practic proporţională cu densitatea electronică a atomului ce conţine nucleul de interes. Rezultă că ecranarea scade dacă densitatea electronică pe atom se reduce ca urmare a influenţei unui atom electronegativ în apropiere.

Contribuţia paramagnetică locală, σ_p, provine din capacitatea câmpului aplicat de a forţa electronii să circule prin moleculă folosind orbitalii neocupaţi în stare fundamentală. Ea este zero în atomii liberi şi în jurul axelor moleculelor liniare (ca HC≡CH), unde electronii pot circula liberi, iar un câmp aplicat în lungul axei internucleare este incapabil să-i deplaseze pe alţi orbitali.

Mărimea contribuţiei paramagnetice depinde de uşurinţa cu care câmpul aplicat poate promova electroni în orbitali neocupaţi. Deci ea este invers proporţională cu separarea de energie dintre cel mai înalt orbital ocupat al moleculei şi orbitalul vacant cel mai coborât, o mărime notată Δ. Intensitatea câmpului magnetic generat de momentul magnetic al circulaţiei de sarcină rezultate este invers proporţională cu cubul distanţei de la nucleu la curentul circulant şi astfel, câmpul la nucleu este proporţional cu $\langle r^{-3}\rangle$. Prin urmare, în total:

$$\sigma_p(\text{loc}) \propto -\frac{\langle r^{-3}\rangle}{\Delta}$$

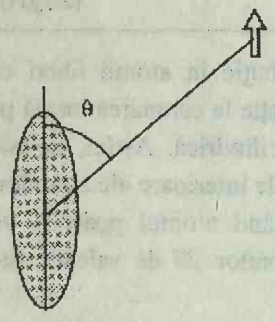
Se pot prin urmare aştepta contribuţii paramagnetice mari de la atomi mici în molecule cu stări excitate joase. De fapt, s-a găsit că pentru alţi

atomi, în afară de hidrogen, contribuţia paramagnetică este contribuţia locală dominantă. Constantele de ecranare ale nucleelor ionilor metalelor *d* din complecşi se corelează destul de bine cu datele spectroscopice, dacă Δ s-a identificat cu parametrul Δ_o de scindare în câmpul liganzilor.

Contribuţiile grupelor învecinate

Contribuţia grupelor învecinate provine din curenţii induşi în grupele vecine atomilor. Efectul oricărui fel de curent (diamagnetic sau paramagnetic) este de a ecrana sau dezecrana nucleul, în funcţie de poziţia relativă a nucleului faţă de grupele învecinate.

Câmpul aplicat generează curenţi în distribuţia electronică a grupelor învecinate şi conduce la un moment magnetic proporţional câmpului aplicat; constanta de proporţionalitate este **susceptibilitatea magnetică** χ a grupei. Acest moment magnetic indus conduce la un câmp magnetic la nucleu, cu o intensitate invers proporţională cu cubul distanţei nucleului faţă de grupa de atomi. Câmpul variază cu orientarea moleculei, dar nu se mediază la zero, întrucât şi susceptibilitatea magnetică variază când molecula prezintă diferite orientări faţă de câmpul aplicat. Ca urmare, constanta de ecranare depinde de trei orientări: diferenţa dintre susceptibilităţile magnetice, paralelă şi perpendiculară pe grupare (s-a presupus că gruparea are simetrie cilindrică) unghiul θ pe care vectorul nucleului magnetic îl face cu axa de simetrie a grupei şi distanţa *r* a nucleului faţă de grupă (**1**):



1

$$\sigma(\text{invecinat}) \propto (\chi_{||} - \chi_{\perp})\left(\frac{1-3\cos^2\theta}{r^3}\right) \qquad (7)$$

Expresia arată că această contribuţie a grupelor vecine poate fi pozitivă sau negativă după mărimea relativă a celor două susceptibilităţi magnetice şi poziţia nucleului. Ultimul efect este uşor de anticipat: dacă $54° < \theta < 144°$, atunci $1 - 3\cos^2\theta$ este pozitiv, în celelalte cazuri însă este negativ.

O grupă –C≡C– este liniară, iar un câmp aplicat nu poate induce un curent paramagnetic când este paralel cu axa grupei. Modelul de ecranare şi dezecranare rezultat din curentul diamagnetic este prezentat în Fig. 18.5. Protonii situaţi pe axa grupei (ca în acetilenă) sunt ecranaţi, dar un proton situat perpendicular pe legătură (ca parte a unei molecule mai mari) este dezecranat (Fig. 18.5a). Situaţia contrară este valabilă pentru protonii din vecinătatea unei duble legături C=C (Fig.18.5b), întrucât în această grupă neliniară câmpul aplicat poate induce un curent paramagnetic dacă este orientat paralel cu axa.

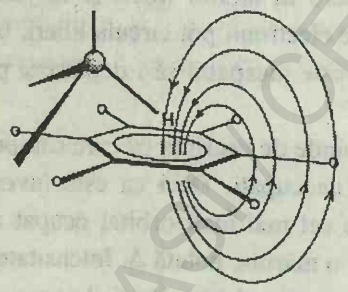


Fig. 18.7. Un solvent aromatic (aici benzenul) poate conduce la curenţi locali, care ecranează sau dezecranează un proton dintr-o moleculă dizolvată. În această orientare relativă a solventului şi solutului, protonul de pe molecula de solvent este ecranat.

Un caz special de efect al unei grupe învecinate se întâlneşte în compuşi aromatici. Anizotropia puternică a susceptibilităţii inelului benzenic este atribuită capacităţii câmpului de a induce un **curent pe inel**, deci o circulaţie a electronilor în jurul inelului, când se aplică perpendicular pe planul moleculei. Protonii din plan sunt dezecranaţi (Fig.18.6), dar orice grupări situate deasupra sau dedesubtul planului (cum sunt substituenţii inelului) sunt ecranate.

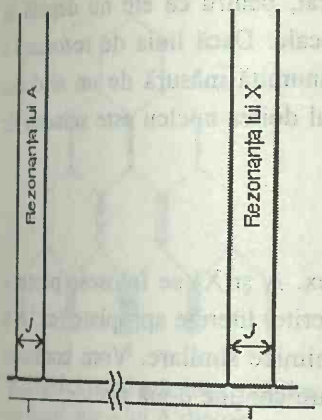


Fig. 18.8. Efectul cuplajului spin-spin asupra unui spectru AX. Fiecare rezonanţă este scindată în două linii separate prin J. Perechile de rezonanţă sunt centrate pe deplasările chimice ale protonilor din absenţa cuplajului spin-spin.

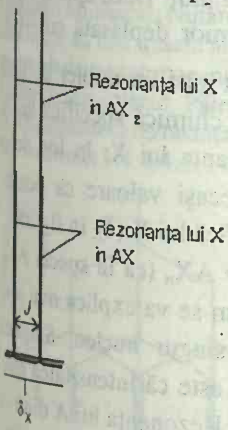


Fig. 18.9. Rezonanţa lui X dintr-o specie AX_2 este tot un dublet, pentru că cele două nuclee X echivalente se comportă ca un singur nucleu; absorbţia totală este însă de intensitate dublă faţă de aceea a unei specii AX.

n	Distribuţia intensităţii
0	1
1	1 1
2	1 2 1
3	1 3 3 1
4	1 4 6 4 1
n	Se dezvoltă $(1+x)^n$ şi se aleg coeficienţii **Triunghiul lui Pascal**

Grupele învecinate pot avea şi un efect *electric* indirect asupra deplasării chimice, pentru că o grupă polară într-o moleculă poate conduce la un câmp electric care deformează distribuţia electronică în apropierea unui nucleu. Contribuţia se scrie astfel:

$$\sigma(\text{învecinat}) = -A\mathscr{E}_{||} - B_{||}\mathscr{E}_{||}^2 - B_{\perp}\mathscr{E}_{\perp}^2 \qquad (8)$$

unde A, $B_{||}$ şi $B_{\perp}$ sunt constante empirice. Termenii $\mathscr{E}$ reprezintă câmpul electric provenit de la o grupă polară vecină ; $\mathscr{E}_{||}$ este componenta câmpului electric paralel cu legătura, iar $\mathscr{E}_{\perp}$ este componenta perpendiculară pe legătură. Termenul liniar reprezintă mişcarea densităţii electronice şi reducerea treptată a ecranării nucleului. Termenul pătratic reprezintă distorsiunea distribuţiei electronice sferice a atomului şi în consecinţă, apariţia unei contribuţii paramagnetice la deplasarea chimică.

Contribuţia solventului

Un solvent poate influenţa câmpul magnetic local existent la un nucleu în diferite moduri, incluzând efecte care provin din interacţiunile specifice dintre solut şi solvent (ca formarea legăturilor de hidrogen şi alte forme de complecşi acid-bază Lewis).

Dacă solventul este polar, atunci un efect ca acela al câmpului electric al grupei învecinate poate modifica distribuţia electronică în apropierea nucleului magnetic. Chiar dacă moleculele de solvent sunt nepolare, un solut polar poate induce în el un dipol electric, iar moleculele polarizate pot deforma distribuţia electronică a moleculei de solut.

Susceptibilitatea magnetică a moleculelor de solvent, în special dacă sunt aromatice, poate fi de asemenea sursa unui câmp magnetic local. În plus, dacă există interacţiuni sterice care conduc la o interacţiune slabă, dar specifică între o moleculă de solut şi una de solvent, atunci protonii de solut pot fi supuşi la efecte de ecranare sau dezecranare, conform poziţiei lor relative faţă de molecula de solvent (Fig. 18.7). Se va constata că spectrele RMN ale speciilor care conţin protoni cu deplasări chimice mult diferite sunt mai uşor de interpretat decât acelea în care deplasările sunt similare şi deci alegerea adecvată a solventului poate ajuta la simplificarea formei şi interpretarea unui spectru.

18.3. Structura fină

Scindarea rezonanţelor în linii individuale ca în Fig.18.4 se numeşte **structura fină** a spectrului. Ea apare pentru că fiecare nucleu magnetic poate contribui la câmpul local pe alte nuclee şi să modifice astfel frecvenţele lor de rezonanţă. Intensitatea interacţiunii este exprimată prin **constanta de cuplaj scalar** J şi se măsoară în herţi (Hz)[2]. Constantele de cuplaj sunt

[2] Constanta de cuplaj scalar se numeşte astfel pentru că interacţiunea pe care o descrie este proporţională cu produsul scalar al celor doi spini care interacţionează: $E = J \cdot I_1 \cdot I_2$

CU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

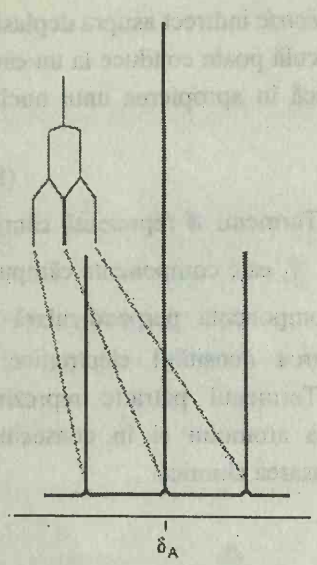


Fig. 18.10. Originea tripletului 1:2:1 în rezonanţa lui A a unei specii AX_2. Rezonanţa lui A este scindată în două prin cuplajul cu un nucleu X (cum se indică desupra) şi apoi fiecare din aceste două linii este scindată în două prin cuplajul cu cel de al doilea nucleu. Întrucât fiecare nucleu X produce aceeaşi scindare, cele două tranziţii centrale coincid şi conduc la o linie de absorbţie de intensitate dublă faţă de liniile exterioare.

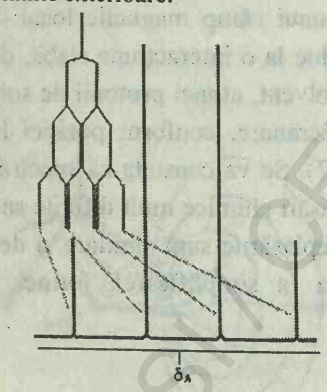


Fig. 18.11. Originea cvartetului 1:3:3:1 a rezonanţei lui A dintr-o specie AX_3. Cel de-al treilea nucleu X scindează fiecare din liniile arătate în Fig. 18.10 pentru o specie AX_2 într-un dublet, iar distribuţia intensităţii reflectă numărul de tranziţii care au aceeaşi energie.

independente de intensitatea câmpului aplicat, pentru că ele nu depind de capacitatea acestuia de a genera câmpuri locale. Dacă linia de rezonanţă a unui nucleu particular este scindată într-o anumită măsură de un al doilea nucleu, atunci linia de rezonanţă a celui de-al doilea nucleu este scindată de primul în aceeaşi măsură.

Tipuri de cuplaj

În RMN, literele depărtate în alfabet (ex. A şi X) se folosesc pentru a indica nuclee cu deplasări chimice foarte diferite; literele apropiate (ex. A şi B) se folosesc pentru nuclee cu deplasări chimice similare. Vom considera mai întâi un sistem AX, adică o moleculă care conţine două nuclee, A şi X, cu spini $\frac{1}{2}$, cu deplasări chimice foarte diferite.

Presupunem că spinul lui X este α; atunci spinul lui A va avea o frecvenţă Larmor ca urmare a efectului combinat al câmpului exterior, constantei de ecranare şi a interacţiunii spin-spin a nucleului A cu X. Cuplajul spin-spin va conduce la o linie în spectru pentru A, deplasată cu $\frac{1}{2}J$ faţă de frecvenţa pe care ar fi avut-o în absenţa cuplajului. Dacă spinul lui X este β, atunci spinul lui A va avea o frecvenţă Larmor deplasată cu $-\frac{1}{2}J$. Prin urmare, în loc de o singură linie de la A, vom găsi un dublet de linii separate prin J (Fig. 18.8) şi centrate pe deplasarea chimică specifică lui A (δ_A în figură). Aceeaşi scindare are loc şi în rezonanţa lui X: în loc de o singură linie, apare un dublet cu scindarea J (aceeaşi valoare ca pentru scindarea lui A), centrat pe deplasarea chimică specifică lui X (δ_X în figură).

Este interesant că rezonanţa lui X dintr-o specie AX_n (ca în specia AX_2 sau AX_3) este tot un dublet cu scindarea J. După cum se va explica mai jos, un grup de nuclee echivalente rezonează ca un singur nucleu. Singura diferenţă pentru rezonanţa lui X dintr-o specie AX_n este că intensitatea este de n ori mai mare decât într-o specie AX (Fig. 18.9). Rezonanţa lui A dintr-o specie AX_n este totuşi oarecum diferită de rezonanţa lui A dintr-o specie AX. Considerăm, de exemplu, o specie AX_2 cu două nuclee echivalente. Rezonanţa lui A este scindată într-un dublet cu separarea J de către un X şi fiecare linie a dubletului este scindată mai departe cu aceeaşi mărime de cel de-al doilea X (Fig. 18.10). Această scindare conduce la trei linii cu raportul intensităţilor 1:2:1 (pentru că frecvenţa centrală poate fi obţinută în două moduri). Rezonanţa lui A dintr-o specie A_nX_2 va fi tot un triplet 1:2:1 cu scindarea J, singura diferenţă fiind că intensitatea de rezonanţă va fi de n ori mai mare decât a speciei AX_2.

Trei nuclee X echivalente (ca în specia AX_3) scindează rezonanţa lui A în patru linii echidistante cu separarea J şi raportul intensităţilor 1:3:3:1 (Fig. 18.11). Rezonanţa lui X rămâne însă un dublet cu separarea J. În general, N nuclee echivalente cu spinul $\frac{1}{2}$ rezonează cu un spin învecinat sau cu un grup

proporţionalitate din această expresie este J. (Mai precis, ea este $hJ/\hbar^2$, întrucât fiecare moment unghiular este proporţional cu $\hbar$).

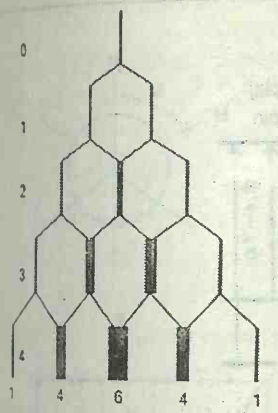


Fig. 18.12. Distribuţia intensităţilor unei rezonanţe a lui A dintr-o specie AX_n poate fi construită considerând scindarea produsă de 1, 2, ... n protoni, ca în Fig. 18.10 şi 18.11. Distribuţia rezultată a intensităţilor este o distribuţie binomială şi este dată de numere întregi, corespunzând şirurilor din triunghiul lui Pascal. Notăm că, deşi liniile au fost trasate alăturat pentru claritate, componentele fiecărei grupe coincid. Patru protoni în AX_4 scindează rezonanţa lui A într-un cvintet 1:4:6:4:1.

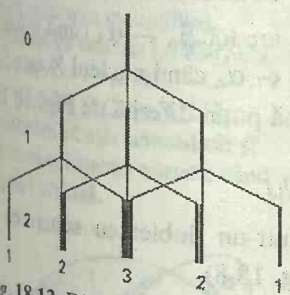


Fig. 18.13. Distribuţia intensităţilor provenite din interacţiunea spin-spin cu nuclee $I = 1$ poate fi construită în mod similar, dar fiecare nucleu succesiv scindează liniile în trei componente de aceeaşi intensitate. Două nuclee echivalente cu spinul 1 conduc la un cvintet 1:2:3:2:1.

de nuclee echivalente în $n + 1$ linii, cu distribuţia intensităţii dată de **triunghiul lui Pascal** (indicat pe margine jos, la pagina 579). Şirurile succesive ale triunghiului se formează prin adunarea a câte două numere alăturate din linia de sus. Modul cel mai uşor de construire a modelului unei structuri fine este de a trasa o diagramă ca un arbore, în care fiecare şir indică scindarea unui proton succesiv. Procedeul este ilustrat în Fig. 18.12 şi a fost folosit în figurile 18.10 şi 18.11. El este uşor de extins la molecule conţinând nuclee cu $I > \frac{1}{2}$ (Fig. 18.13).

Exemplul 18.2. *Explicarea structurii fine într-un spectru*

Să se explice structura fină din spectrul ^{1}H-RMN a protonilor C-H din etanol.

Metoda. Trebuie să luăm în considerare modul în care fiecare grupă de protoni echivalenţi (de ex. trei protoni metilici) scindează rezonanţa celorlalte grupe de protoni. Nu există scindare *în cadrul* grupelor de protoni echivalenţi. Fiecare model de scindare poate fi precizat pe baza triunghiului lui Pascal.

Rezolvare. Cei trei protoni ai grupei CH_3 scindează rezonanţa protonilor grupei CH_2 într-un cvartet 1:3:3:1 cu scindarea J. La fel, cei doi protoni ai grupei CH_2 scindează rezonanţa protonilor din CH_3 într-un triplet 1:2:1 cu aceeaşi scindare J. Fiecare din aceste linii este scindată într-un dublet de protonul grupei OH, dar scindarea de dublet nu poate fi detectată, întrucât protonii OH migrează rapid de la o moleculă la alta, iar efectul lor se mediază la zero.

Exerciţiul E18.2. Ce structură hiperfină se poate aştepta de la protonii din NH_4^+? Numărul cuantic de spin al azotului este 1. [Un triplet 1:1:1 de la N]

Nivelele de energie ale sistemelor cuplate

Pentru tratarea ulterioară este util să se examineze un spectru RMN prin prisma nivelelor de energie ale nucleelor şi a tranziţiilor dintre ele. Diagrama nivelelor energetice pentru un singur nucleu cu spinul $\frac{1}{2}$ şi unica sa tranziţie sunt prezentate în Fig. 18.1 şi nu mai sunt necesare alte explicaţii. Pentru un sistem AX cu spinii $\frac{1}{2}$ există patru stări de spin:

$$\alpha_A\alpha_X \qquad \alpha_A\beta_X \qquad \beta_A\alpha_X \qquad \beta_A\beta_X$$

Energia depinde de orientarea spinilor în câmpul magnetic exterior şi dacă se neglijează cuplajul spin-spin se poate scrie:

$$E = -\gamma(1-\sigma_A)\hbar B m_A - \gamma(1-\sigma_X)\hbar B m_X = -h\nu_A m_A - h\nu_X m_X$$

unde ν_A şi ν_X sunt precesiile Larmor ale lui A şi X, iar m_A şi m_X numerele lor cuantice. Această expresie conduce la cele patru linii din stânga Fig. 18.14. Cuplajul spin-spin depinde de orientarea relativă a celor doi spini nucleari şi deci este proporţional cu produsul $m_A m_X$; constanta de proporţionalitate este hJ. Prin urmare, energia care include şi cuplajul spin-spin este:

$$E = -h\nu_A m_A - h\nu_X m_X + hJ m_A m_X$$

BCU IAŞI CONTROL COPY

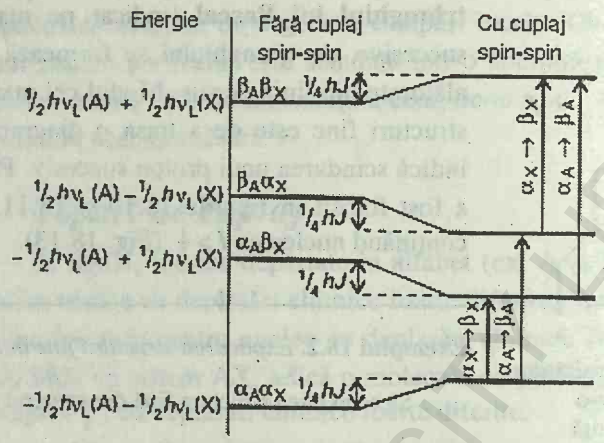


Fig. 18.14. Nivele de energie ale unui sistem AX. Cele patru nivele din stânga corespund celor doi spini în absenţa cuplajului spin-spin. Cele patru nivele din dreapta arată modul în care o constantă de cuplaj spin-spin pozitivă afectează energiile. Tranziţiile arătate sunt pentru $\beta \leftarrow \alpha$ al lui A sau X, celălalt nucleu (X sau, respectiv, A) rămânând neschimbat.

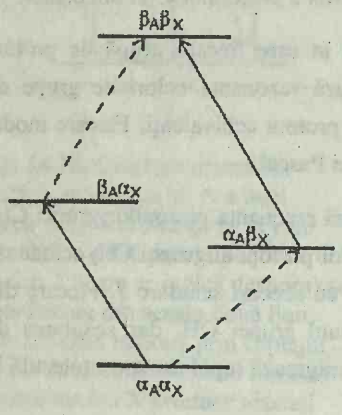


Fig. 18.15. O altă descriere a nivelelor de energie şi a tranziţiilor prezentate în Fig. 18.14.

Dacă $J > 0$, atunci se obţine o energie mai mică pentru $m_A m_X < 0$, ca în cazul în care un spin este α, iar celălalt este β. O energie mai mare se obţine dacă ambii spini sunt α sau β. Situaţia inversă este valabilă dacă $J < 0$. Diagrama nivelelor de energie rezultate (pentru $J > 0$) este arătată în partea dreaptă a Fig. 18.14. Se constată că ambele stări $\alpha\alpha$ şi $\beta\beta$ sunt ridicate cu $hJ/4$ şi că ambele stări $\alpha\beta$ şi $\beta\alpha$ sunt coborâte cu $hJ/4$.

Când are loc o tranziţie a nucleului A, nucleul X rămâne neschimbat. Prin urmare, absorbţia de rezonanţă a lui A este o tranziţie pentru care:

$$\Delta m_A = +1 \qquad \Delta m_X = 0$$

Există două astfel de tranziţii, una în care are loc $\beta_A \leftarrow \alpha_A$ când nucleul X este α_X şi cealaltă în care are loc tranziţia $\beta_A \leftarrow \alpha_A$ când nucleul X este β_X. Acestea sunt indicate în Fig. 18.14 într-o formă puţin diferită de Fig. 18.15. Energiile tranziţiilor sunt:

$$\Delta E = h\nu_A + \tfrac{1}{2}hJ \quad \text{şi} \quad \Delta E = h\nu_A - \tfrac{1}{2}hJ$$

Prin urmare, rezonanţa lui A constă dintr-un dublet cu separarea J centrată la deplasarea chimică a lui A (ca în Fig. 18.8).

Observaţii similare se aplică şi rezonanţei lui X, care constă din două tranziţii, după cum nucleul A este α sau β (Fig. 18.15). Energiile tranziţiilor sunt:

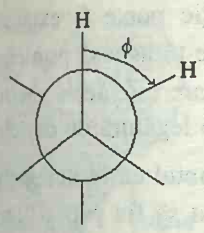
$$\Delta E = h\nu_X + \tfrac{1}{2}hJ \qquad \Delta E = h\nu_X - \tfrac{1}{2}hJ$$

Rezultă că şi rezonanţa lui X constă din două linii separate prin J, dar centrate pe deplasarea chimică a lui X (cum se arată în Fig. 18.8).

Mărimile constantelor de cuplaj

Constanta de cuplaj scalară a celor două nuclee separate prin N legături este notată ${}^NJ$, cu indice inferior pentru tipul nucleelor implicate. Astfel, ${}^1J_{CH}$ este constanta de cuplaj pentru un proton legat direct de un atom de ${}^{13}C$, iar ${}^2J_{CH}$ este constanta de cuplaj când aceleaşi două nuclee sunt separate prin două legături (ca în ${}^{13}C$–C–H). O valoare tipică a lui ${}^1J_{CH}$ este de ordinul 120 până la 250 Hz; ${}^2J_{CH}$ este între 0 şi 10 Hz. Atât ${}^3J$ cât şi ${}^4J$ dau efecte detectabile într-un spectru, dar cuplajul peste un număr mai mare de legături

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY



2

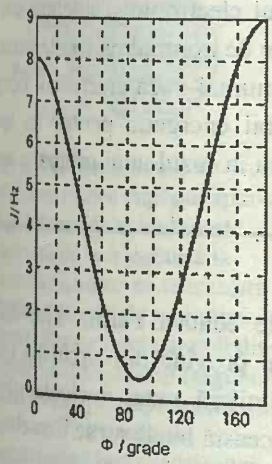


Fig. 18.16. Variaţia constantei de cuplaj spin-spin cu unghiul, prevăzută de ecuaţia lui Karplus, ec. 9, cu $A = +4{,}0$ Hz, $B = -0{,}5$ Hz şi $C = +4{,}5$ Hz. Constatăm că atât semnul cât şi mărimea constantei variază când unghiul variază.

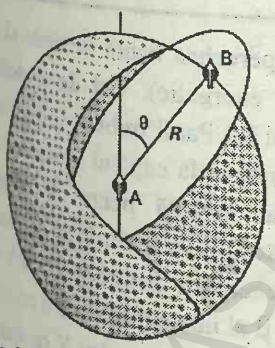


Fig. 18.17. Interacţiunea dintre doi dipoli magnetici paraleli depinde de unghiul θ dintre axa *z* şi vectorul internuclear. Când molecula se roteşte, θ trece prin toate valorile. Ca rezultat, $1-3\cos^2\theta$ se mediază la zero şi interacţiunea dipol-dipol se mediază la zero.

poate fi în general neglijat. Unul din cele mai lungi cuplaje detectate este ${}^9J_{HH} = 0{,}4$ Hz pentru protonii CH_3 şi CH_2 din molecula $CH_3C{\equiv}CC{\equiv}CC{\equiv}CCH_2OH$.

Semnul lui J_{XY} indică dacă energia celor doi spini este mai joasă când ei sunt paraleli ($J < 0$) sau antiparaleli ($J > 0$). S-a găsit că ${}^1J_{CH}$ este frecvent pozitiv, ${}^2J_{HH}$ este frecvent negativ, ${}^3J_{HH}$ este pozitiv, etc. Mai mult, valoarea lui J variază cu unghiul dintre legături (Fig. 18.16). Astfel, o constantă de cuplaj pentru ${}^3J_{HH}$ s-a găsit că, de regulă, depinde de unghiul ϕ (schema **2**). conform **ecuaţiei lui Karplus**:

$$J = A\cos 2\phi + B\cos\phi + C \qquad (9)$$

cu constantele empirice A, B şi C cu valori apropiate de +4,0, –0,5 şi +4,5 Hz, respectiv. Rezultă că măsurarea lui ${}^3J_{HH}$ într-o serie de compuşi înrudiţi poate fi folosită pentru determinarea conformaţiei acestora. Constanta de cuplaj ${}^1J_{CH}$ depinde de asemenea de hibridizarea atomului de C, aşa cum rezultă din valorile următoare:

	sp	sp^2	sp^3
${}^1J_{CH}$/Hz	250	160	125

Originea cuplajului spin-spin

Cuplajul spin-spin este un fenomen deosebit de subtil şi este preferabil să se trateze J ca un parametru empiric, decât să se folosească valori calculate. Cu toate acestea, este posibil să se arunce o privire asupra originii sale, chiar dacă mărimea sa nu este precisă sau semnul nu este de încredere, considerând interacţiunile magnetice din interiorul moleculelor.

Un nucleu cu proiecţia spinului m_I conduce la un câmp magnetic cu componenta z a B_{nuc} la o distanţă R, unde:

$$B_{nuc} = -\frac{g_I\mu_N\mu_0}{4\pi R^3}(1-3\cos^2\theta)m_I \qquad (10)$$

Unghiul θ dintre axa z şi vectorul care uneşte cei doi spini este definit în Fig. 18.17. Mărimea acestui câmp este de cca. 0,1 mT când $R = 0{,}3$ nm, corespunzând unei scindări a semnalului de rezonanţă la cca. 10^4 Hz şi este de ordinul de mărime al scindării observate în probe solide (vezi §18.8).

Într-un lichid, unghiul θ poate lua toate valorile când molecula se rostogoleşte, iar $1-3\cos^2\theta$ se mediază la zero[3]. Deci, interacţiunea dipolară directă între spini nu poate explica structura fină a spectrelor moleculelor care se rotesc rapid. Interacţiunea directă aduce o contribuţie importantă la spectrele probelor solide şi la spectrele moleculelor, cum sunt macromoleculele biologice şi sintetice, care se rotesc însă lent în soluţie.

[3] Elementul de volum în coordonate polare este proporţional cu $\sin\theta d\theta$, iar θ variază de la 0 la π. Prin urmare, valoarea medie a lui B_{nuc} pentru o moleculă care se roteşte este proporţională cu:

$$\int_0^{\pi}(1-3\cos^2\theta)\sin\theta\, d\theta = 0$$

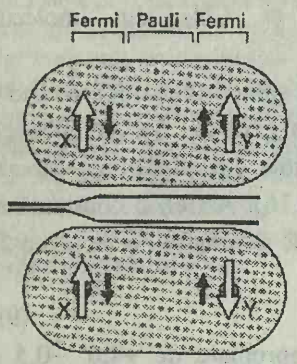


Fig. 18.18. Mecanismul de polarizare pentru cuplajul spin-spin ($^1J_{HH}$). Cele două aranjamente au energie mai mică dacă spinii nucleari sunt antiparaleli.

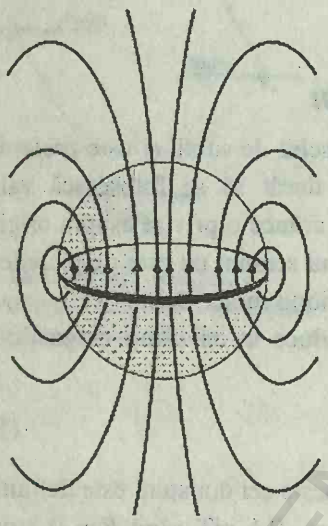


Fig. 18.19. Originea interacţiunii de contact Fermi. De la distanţă câmpul magnetic provenit de la un curent circular este ca al unui dipol punctiform. Dacă însă un electron poate induce un câmp în apropierea regiunii indicate de sferă (nucleul), atunci distribuţia câmpului diferă apreciabil de aceea a unui dipol punctiform. De exemplu, dacă electronul poate penetra sfera, atunci media sferică a câmpului produs nu este zero.

Cuplajul spin-spin din moleculele din soluţie poate fi explicat prin **mecanismul polarizării**, în care interacţiunea este transmisă prin electronii legăturilor. Cel mai simplu caz de luat în considerare este acela pentru $^1J_{XY}$, unde X şi Y sunt nuclee cu spin $\frac{1}{2}$ unite printr-o legătură de doi electroni (Fig. 18.18). Mecanismul de cuplaj depinde de faptul că în unii atomi este favorabil ca nucleul şi un spin electronic învecinat să fie paraleli (ambii α sau β), iar în alţii este favorabil să fie antiparaleli (unul α şi celălalt β). Cuplajul electron-nucleu este de origine magnetică şi poate fi o interacţiune dipolară între momentele magnetice ale spinului electronic şi nuclear sau o **interacţiune de contact Fermi**. Ultima depinde de apropierea foarte mare a unui electron de nucleu şi deci poate avea loc numai dacă electronul ocupă un orbital *s*. Se va presupune că este favorabil energetic pentru un spin electronic şi un spin nuclear să fie antiparaleli (ca în cazul unui proton şi unui electron într-un atom de hidrogen).

JUSTIFICARE

Se va prezenta descriptiv interacţiunea de contact Fermi. Mai întâi, considerăm că momentul magnetic al nucleului provine din circulaţia unui curent dintr-o buclă minusculă, cu o rază similară razei nucleului (Fig. 18.19). Departe de nucleu, câmpul generat de această buclă nu se deosebeşte de câmpul generat de un dipol magnetic punctiform. În apropierea buclei însă, câmpul diferă de al unui dipol punctiform. Interacţiunea magnetică dintre acest câmp nedipolar şi momentul magnetic al electronului reprezintă interacţiunea de contact.

Liniile de forţă descrise în Fig. 18.19 coincid cu acelea pentru un proton cu spinul α. Starea energetică inferioară a unui spin *electronic* într-un astfel de câmp este starea β.

Dacă nucleul X este α, un electron β din perechea liantă va tinde să se găsească în apropiere (întrucât este favorabil energetic). Cel de-al doilea electron din legătură, care conform principiului lui Pauli trebuie să prezinte spinul α, dacă celălalt este β, se va găsi în principal la capătul îndepărtat al legăturii (întrucât electronii tind să stea la distanţă pentru a reduce respingerea lor reciprocă). Prin urmare, un electron β va tinde să se găsească aproape de nucleul Y. Întrucât este favorabil energetic pentru nucleul Y să fie antiparalel faţă de un spin electronic, spinul β al nucleului Y are o energie mai scăzută şi deci o frecvenţă Larmor mai joasă decât un nucleu Y cu spinul α. Situaţia inversă este adevărată când nucleul X este β, pentru că acum spinul α al lui Y are o energie mai mică. Cu alte cuvinte, orientarea antiparalelă a spinilor nucleari se situează la energie mai joasă decât orientarea paralelă, ca urmare a cuplajului lor magnetic cu electronii legăturii. În mod analog, nucleul Y are o frecvenţă Larmor mai mică dacă este antiparalel cu X decât dacă este paralel. Adică $^1J_{HH}$ este pozitiv.

Pentru a explica valoarea lui $^2J_{XY}$, ca în H–C–H, avem nevoie de un mecanism care să transmită orientarea spinilor prin atomul de C central (care

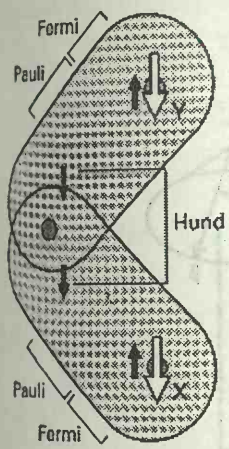


Fig. 18.20. Mecanismul de polarizare pentru cuplajul spin-spin $^2J_{HH}$. Informaţia spinului este transmisă de la o legătură la următoarea printr-un mecanism care explică energia mai mică a electronilor cu spini paraleli din orbitali atomici diferiţi (regula lui Hund a multiplicităţii maxime). În acest caz, J este negativ, corespunzând la o energie mai joasă când spinii nucleari sunt paraleli.

poate fi ^{12}C fără un spin nuclear propriu). În acest caz, (Fig. 18.20), un nucleu X cu spinul β polarizează electronii din legătura sa, iar electronul β este probabil să se găsească mai aproape de nucleul de C. Orientarea mai favorabilă a celor doi electroni din acelaşi atom este cu spinii lor paraleli (regula lui Hund, §13.4) şi deci orientarea mai favorabilă este ca electronul β din legătura vecină să fie aproape de nucleul de C. În consecinţă, electronul α al acelei legături se va găsi mai pobabil aproape de nucleul Y şi prin urmare acel nucleu va avea o energie mai joasă dacă are spin β. Deci, conform acestui mecanism, frecvenţa Larmor mai scăzută a lui Y se va obţine dacă spinul său este paralel cu X. Adică, $^2J_{HH}$ este negativ.

Cuplajul spinului nuclear cu spinul electronic prin interacţiune de contact Fermi este cel mai important pentru spinii protonilor, dar nu este în mod necesar la fel de important pentru alte nuclee. Aceste nuclee pot interacţiona şi printr-un mecanism dipolar cu momentele magnetice electronice şi cu mişcarea lor orbitală şi nu se poate specifica simplu dacă J va fi pozitiv sau negativ.

Nuclee echivalente

Un grup de nuclee sunt **echivalente chimic** dacă (a) sunt legate printr-o operaţie de simetrie a moleculei şi (b) au aceleaşi deplasări chimice. Ele sunt **echivalente magnetic** dacă, pe lângă echivalenţa chimică, au şi interacţiuni spin-spin identice cu oricare alte nuclee magnetice din moleculă.

Diferenţa dintre echivalenţa chimică şi magnetică este ilustrată de CH_2F_2 şi $H_2C{=}CF_2$, în ambele protonii fiind echivalenţi chimic. Cu toate acestea, deşi protonii din CH_2F_2 sunt echivalenţi magnetic, cei din CH_2CF_2 nu mai sunt. Un proton din ultima substanţă are interacţiuni de cuplaj *cis* şi *trans* cu nucleele de F *cis* şi *trans* ($I = \frac{1}{2}$), care ar putea fi α şi, respectiv, β. Însă, cel de-al doilea proton din aceeaşi moleculă va fi *cis* faţă de nucleul de Fβ şi *trans* faţă de nucleul de Fα. În CH_2F_2 ambii protoni sunt echidistanţi faţă de cele două nuclee de F şi nu există nici o deosebire între ele. Strict vorbind, protonii CH_3 din metanol (şi alţi compuşi) sunt neechivalenţi magnetic datorită interacţiunii lor diferite cu protonii CH_2 din grupa următoare. Cu toate acestea, practic ei sunt magnetic echivalenţi datorită rotaţiei rapide a grupei CH_3, care mediază orice diferenţe.

O trăsătură importantă a nucleelor echivalente chimic este că, deşi ele se cuplează, cuplajul nu are nici un efect asupra formei spectrului. Motivul pentru această nesesizare a cuplajului este că toate tranziţiile permise ale spinilor nucleari sunt reorientări *colective* ale grupelor de spini nucleari echivalenţi, care nu modifică orientările relative ale spinilor în cadrul grupei (Fig. 18.21). Atunci, întrucât orientările relative ale spinilor nucleari nu se schimbă în nici o tranziţie, mărimea cuplajului dintre ei este nedetectabilă. Deci, o grupă CH_3 izolată conduce la o singură linie, nescindată, întrucât toate tranziţiile permise ale grupei de trei protoni au loc fără schimbarea orientărilor lor relative.

BCU IASI / COLECTIA SPECIALA

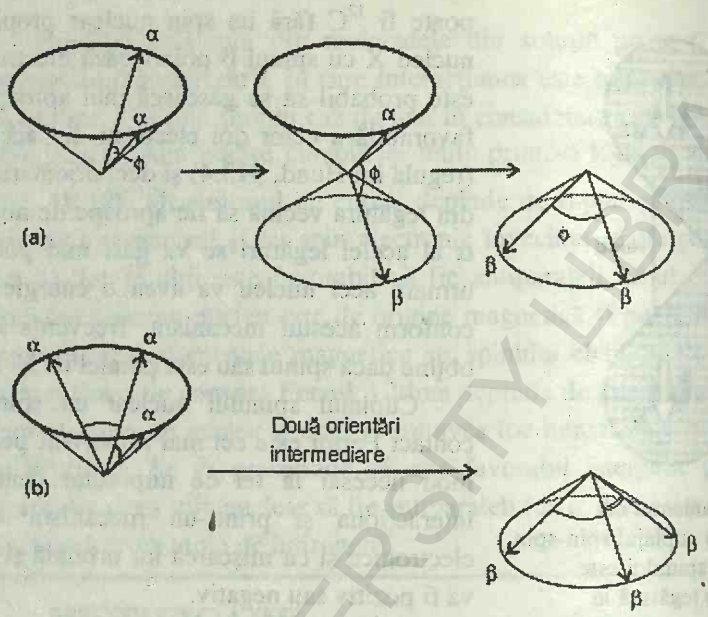


Fig. 18.21. (a) O grupă de două nuclee echivalente se reorientează ca o grupă fără variaţia unghiului dintre spini când are loc o absorbţie de rezonanţă. Întrucât ea se comportă ca un singur nucleu, cuplajul spin-spin dintre spinii individuali ai grupei este nedetectabil. (b) La fel, trei nuclee echivalente se orientează ca o grupă fără variaţia orientărilor relative.

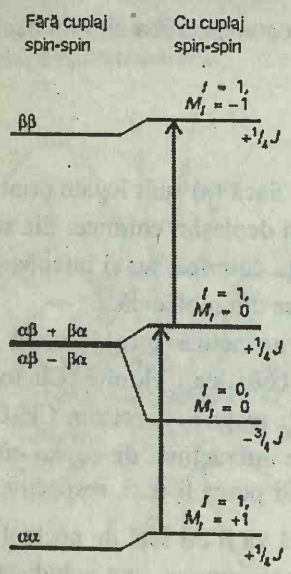


Fig. 18.22. Nivelele de energie ale unui sistem A_2 în absenţa cuplajului spin-spin sunt indicate în stânga. Când se ţine seama de cuplajul spin-spin se obţin nivelele de energie din dreapta. Se constată că cele trei stări cu spinul nuclear total $I = 1$ corespund la spini paraleli şi conduc la aceeaşi creştere de energie (J este pozitiv); numai starea cu $I = 0$ (spini nucleari antiparaleli) are o energie mai joasă în prezenţa cuplajului spin-spin. Singurele tranziţii permise sunt acelea care păstrează unghiul dintre spini şi deci au loc între cele trei stări cu $I = 1$. Ele au loc la aceeaşi frecvenţă de rezonanţă pe care ar fi avut-o în absenţa cuplajului spin-spin.

JUSTIFICARE

Considerăm un sistem A_2 de două nuclee echivalente cu spin $\frac{1}{2}$; scopul nostru este de a vedea că, deşi nucleele pot fi cuplate printr-o interacţiune spin-spin, această interacţiune nu afectează înfăţişarea spectrului.

Mai întâi, considerăm nivelele de energie în absenţa cuplajului spin-spin. Există patru stări de spin care (la fel ca pentru doi electroni) pot fi clasificate după spinul lor total I (analog lui S pentru doi electroni) şi proiecţiile lor totale M_I pe axa z:

Spini paraleli, $I = 1$: $M_I = +1$ $\alpha\alpha$

$M_I = 0$ $\alpha\beta + \beta\alpha$

$M_I = -1$ $\beta\beta$

Spini împerecheaţi, $I = 0$: $M_I = 0$ $\alpha\beta - \beta\alpha$

Efectul unui câmp magnetic asupra acestor patru stări este arătat în partea stângă a Fig. 18.22: energiile celor două stări cu $M_I = 0$ sunt neschimbate în câmp, pentru că ele se compun în proporţii egale din spinii α şi β.

Energia cuplajului spin-spin este proporţinală cu produsul scalar al vectorilor care reprezintă spinii şi se scrie:

$$E = (hJ/\hbar^2)\boldsymbol{I}_1 \cdot \boldsymbol{I}_2$$

Produsul scalar poate fi exprimat prin spinul nuclear total, observând că:

$$\boldsymbol{I}^2 = (\boldsymbol{I}_1 + \boldsymbol{I}_2)^2 = \boldsymbol{I}_1^2 + \boldsymbol{I}_2^2 + 2\boldsymbol{I}_1 \cdot \boldsymbol{I}_2$$

şi înlocuind mărimile prin valorile lor mecanic-cuantice:

$$\boldsymbol{I}_1 \cdot \boldsymbol{I}_2 = \tfrac{1}{2}\{I(I+1) - I_1(I_1+1) - I_2(I_2+1)\}\hbar^2$$

Atunci, întrucât $I_1 = I_2 = \frac{1}{2}$, rezultă că:

$$E = \tfrac{1}{2}hJ\{I(I+1) - \tfrac{3}{2}\}$$

Pentru spini paraleli, $I = 1$ şi $E = +\frac{1}{4}hJ$; pentru spini antiparaleli $I = 0$ şi $E = -\frac{3}{4}hJ$, ca în figură. Se observă că trei dintre stările de energie se deplasează într-o direcţie, iar cea de-a patra (aceea cu spinii antiparaleli) se deplasează de trei ori mai mult în direcţie opusă. Nivelele de energie rezultate sunt indicate în partea dreaptă a Fig. 18.22.

Spectrul RMN al speciilor A_2 provine din tranziţiile dintre nivele. Totuşi, câmpul de radiofrecvenţă afectează în mod egal cei doi protoni echivalenţi, astfel încât ei pot schimba orientarea unui proton faţă de celălalt; prin urmare, tranziţiile au loc în *interiorul* setului de stări care corespund spinilor paraleli (acelea notate $I = 1$) şi nici o stare cu spini paraleli nu se poate schimba într-o stare cu spini antiparaleli (starea cu $I = 0$). Pe de altă parte, tranziţiile permise se supun regulii de selecţie $\Delta I = 0$. Această regulă de selecţie este suplimentară faţă de regula $\Delta M_I = \pm 1$, care provine din conservarea momentului unghiular şi din spinul unitate al fotonului. Tranziţiile permise sunt redate în Fig. 18.22; se vede că există numai două tranziţii şi că acestea au loc la aceeaşi frecvenţă de rezonanţă pe care ar fi avut-o nucleele în absenţa cuplajului spin-spin. Deci, interacţiunea de cuplaj spin-spin nu afectează înfăţişarea spectrului.

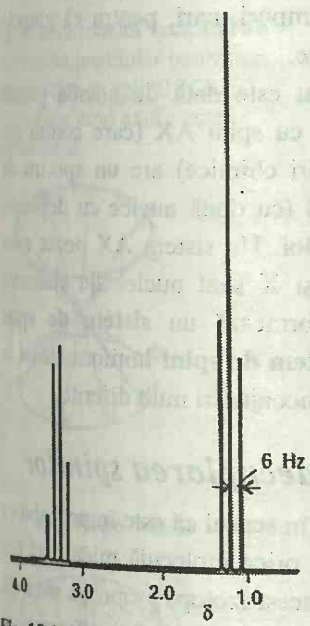


Fig. 18.23. Spectrul RMN descris în exemplul 18.3. Câmpul creşte spre dreapta.

Exemplul 18.3. *Interpretarea unui spectru RMN*

Să se interpreteze spectrul ^{1}H-RMN din Fig. 18.23.

Metoda. Trebuie să căutăm grupele cu deplasări chimice caracteristice (folosind Fig. 18.3) şi să explicăm structura fină, cum s-a procedat şi la etanol.

Rezolvare. Rezonanţa la $\delta = 3{,}4$ corespunde la CH_2 dintr-un eter; aceea la $\delta = 1{,}2$ corespunde la CH_3 din CH_3CH_2. Structura fină a grupei CH_2 (un cvartet 1:3:3:1) este caracteristică scindării produse de CH_3; structura fină a rezonanţei CH_3 este caracteristică scindării produse de CH_2. Constanta de cuplaj scalar este $J = \pm 6$ Hz (aceeaşi pentru fiecare grupă). Compusul probabil este $(CH_3CH_2)_2O$.

Exerciţiul E18.3. Ce modificări s-ar observa în spectru la înregistrarea sa într-un câmp magnetic de cinci ori mai intens?

[Grupele de linii sunt la frecvenţe de cinci ori mai depărtate (dar la aceleaşi valori δ); nici o schimbare în scindarea spin-spin]

Spectre de ordinul doi

Spectrele RMN sunt de obicei mult mai complexe decât sugerează analiza simplă de mai sus. S-a descris cazul extrem în care diferenţele de deplasări chimice sunt mult mai mari decât constantele de cuplaj spin-spin. În astfel de cazuri, este simplu de identificat grupele de nuclee echivalente chimic şi de considerat grupele de spini nucleari cu orientările lor relative. Spectrele rezultate se numesc **spectre de ordinul întâi**.

BCU IAŞI / CENTRUL DE LUCRU

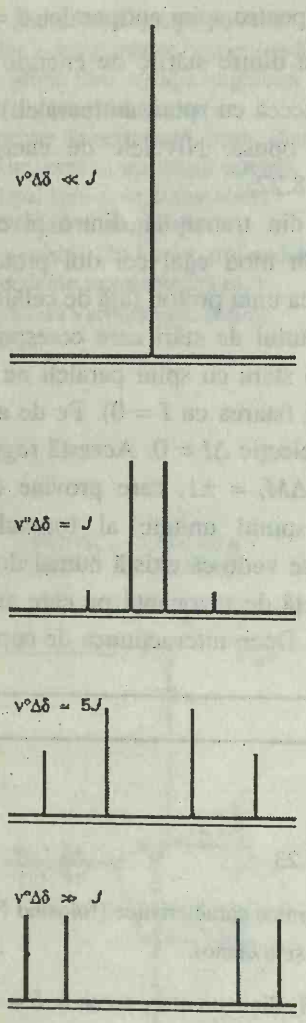


Fig. 18.24. Spectrele RMN sunt complicate când constantele de cuplaj spin-spin şi deplasările chimice sunt comparabile. Această diagramă arată cum se modifică rezonanţa unui sistem cu doi spini când J creşte faţă de diferenţa deplasărilor chimice, $\nu^\circ\Delta\delta$. În partea de sus $\nu^\circ\Delta\delta << J$ şi spectrul este ca al unei specii A_2. În partea de jos, $\nu^\circ\Delta\delta >> J$ şi spectrul (de ordinul întâi) este ca al unei specii AX. Spectrele intermediare sunt pentru $\nu^\circ\Delta\delta$ nu foarte diferite de J şi sunt spectre de ordinul doi tipice pentru o specie AB.

Când diferenţele dintre deplasările chimice sunt comparabile cu interacţiunile lor de cuplaj spin-spin, nucleele nu pot fi atribuite la grupe definite. Spectrele complicate obţinute în astfel de cazuri se numesc spectre **de ordinul doi** şi sunt mult mai dificil de analizat (Fig. 18.24). Întrucât diferenţa între frecvenţele de rezonanţă creşte cu câmpul, dar constantele de cuplaj spin-spin sunt independente de el, un spectru de ordinul doi poate deveni mai simplu (şi de ordinul întâi) la câmpuri mari, pentru că grupele individuale de nuclee pot fi din nou identificate.

O cheie pentru tipul de analiză adecvat este dată de notaţia pentru tipurile de spini implicaţi. Astfel, un sistem cu spini AX (care constă din două nuclee cu o diferenţă mare de deplasări chimice) are un spectru de ordinul întâi. Pe de altă parte, un sistem AB (cu două nuclee cu deplasări chimice similare) dă un spectru de ordinul doi. Un sistem AX poate avea deplasări chimice mult diferite, întrucât A şi X sunt nuclee de elemente diferite (ca ^{13}C şi ^{1}H), caz în care ele formează un **sistem de spini heteronucleari**. AX poate desemna şi un **sistem de spini homonucleari** în care nucleele sunt din acelaşi element, dar în înconjurări mult diferite.

Spini diluaţi şi concentraţi: decuplarea spinilor

Carbonul 13 este o **specie cu spin diluat** în sensul că este improbabil ca mai mult de un nucleu ^{13}C să se găsească în orice moleculă mică dată (cu condiţia ca proba să nu fi fost îmbogăţită cu acest izotop; proporţia naturală de ^{13}C este de numai 1,1%). Chiar în moleculele mari, deşi pot fi prezenţi mai mult de un nucleu ^{13}C, este improbabil ca ei să fie destul de apropiaţi pentru a da o scindare observabilă. Deci, în mod normal, nu este nevoie să se ţină seama de cuplajul ^{13}C–^{13}C într-o moleculă.

Protonii sunt **specii de spin abundente**, în sensul că este posibil ca o moleculă să conţină mai multe astfel de nuclee. Dacă s-ar observa un spectru ^{13}C-RMN, s-ar obţine un spectru foarte complex datorită cuplajului unui nucleu de ^{13}C cu toţi protonii prezenţi. Pentru a evita această dificultate, spectrele de ^{13}C-RMN se observă, de regulă, folosind tehnica de **decuplare a protonilor**. Astfel, dacă protonii CH_3 din etanol se iradiază cu o a doua sursă de rezonanţă, puternică, atunci ei suferă reorientări rapide ale spinilor, iar nucleul ^{13}C resimte o orientare medie. Ca urmare, rezonanţa sa este o singură linie şi nu un cvartet 1:3:3:1. Decuplarea protonilor are şi avantajul de amplificare a sensibilităţii, întrucât intensitatea se concentrează într-o singură frecvenţă de tranziţie, în loc să fie răspândită pe mai multe frecvenţe de tranziţie. Dacă se iau precauţii pentru a asigura constanţi alţi parametri de care depinde intensitatea semnalului, atunci intensitatea spectrelor cu protonii decuplaţi este proporţională cu numărul de nuclee ^{13}C prezente. Tehnica se foloseşte pe scară largă pentru caracterizarea polimerilor sintetici.

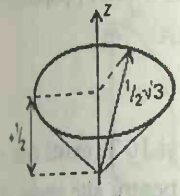
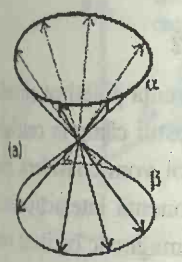


Fig. 18.25. Modelul vectorial al momentului unghiular pentru un singur nucleu cu spinul 1/2. Unghiul din jurul axei z este nedeterminat.



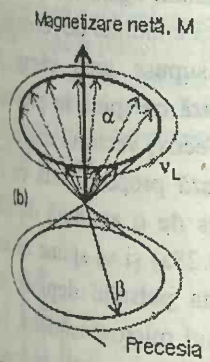


Fig. 18.26. Magnetizarea unei probe de nuclee cu spini 1/2 este rezultanta tuturor momentelor sale magnetice. (a) În absenţa câmpului exterior aplicat, există un număr egal de spini α şi β cu unghiuri întâmplătoare în jurul axei z (direcţia câmpului), iar magnetizarea este zero. (b) În prezenţa unui câmp, spinii efectuează precesii în jurul conurilor lor (adică, există o diferenţă între stările α şi β) şi există ceva mai mulţi spini α decât β. Ca rezultat, există o magnetizare netă în lungul axei z.

TEHNICI RMN ÎN PULS

Metodele moderne de detectare a separărilor de energie ΔE între stările de spin nuclear sunt mai complicate decât simpla căutare a frecvenţei la care are loc rezonanţa. Una dintre cele mai bune analogii sugerate pentru a ilustra diferenţa dintre modul vechi şi cel nou de observare a unui spectru RMN este aceea de a detecta spectrul vibraţiilor unui clopot. Putem stimula clopotul cu o vibraţie uşoară la o frecvenţă din ce în ce mai mare şi să notăm frecvenţele la care a rezonat cu stimularea. S-ar irosi mult timp cu anularea răspunsului, dacă frecvenţa stimulatoare ar fi între modurile de vibraţie ale clopotului. Dacă însă am lovi clopotul cu un ciocan, se va obţine imediat un sunet compus din toate frecvenţele pe care le poate produce clopotul. Similar, în RMN se înregistrează radiaţia emisă de spinii nucleari în timp ce revin pe starea fundamentală după stimularea corespunzătoare.

Trebuie să înţelegem modul în care acţionează echivalentul loviturii cu ciocanul şi cum se înregistrează şi se interpretează semnalul. Aceste trăsături sunt exprimate în general prin modelul vectorial al momentului unghiular introdus în §12.7.

18.4. Vectorul magnetizare

Considerăm o probă formată din mai multe nuclee identice cu numărul cuantic de spin $I = 1/2$. După cum s-a arătat în §12.7, un moment unghiular poate fi reprezentat printr-un vector cu lungimea de $\{I(I+1)\}^{1/2}$ unităţi, cu o componentă de lungime m_I unităţi în lungul axei z. Întrucât principiul de incertitudine nu ne permite să specificăm componentele x şi y ale momentului unghiular, tot ceea ce ştim este că vectorul este situat undeva pe un con în jurul axei z. Pentru $I = 1/2$, lungimea vectorului este $\frac{1}{2}\sqrt{3}$ şi face un unghi de 55° cu axa z (Fig. 18.25).

În absenţa unui câmp magnetic, proba constă dintr-un număr echivalent de spini nucleari α şi β, cu vectorii lor situaţi la unghiuri oarecare pe conuri (Fig. 18.26a). Aceste unghiuri sunt imprevizibile şi în acest stadiu vectorii spinilor pot fi descrişi ca staţionari. **Magnetizarea, M,** a unei probe, sau momentul său magnetic nuclear, este zero.

Efectul câmpului magnetic static

În prezenţa unui câmp magnetic au loc două modificări. Mai întâi, se schimbă energiile celor două orientări, spinii α deplasându-se spre energie joasă, iar spinii β spre energie înaltă (cu condiţia ca $g_I > 0$). La 10 T, frecvenţa Larmor pentru protoni este de 427 MHz, iar în modelul vectorial, vectorii individuali sunt descrişi în **precesie** sau baleind în jurul conurilor lor cu această viteză. Această mişcare este o *reprezentare descriptivă* a variaţiei de energie a stărilor spinilor (nu este o reprezentare reală). La creşterea câmpului, frecvenţa Larmor creşte şi mişcarea de precesie devine mai rapidă. În al doilea rând, populaţiile celor două stări de spin (numărul de spini α şi β) variază şi vor exista mai mulţi spini α decât spini β. Întrucât starea β este

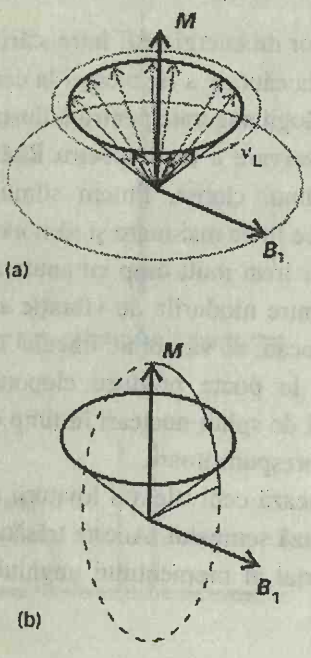


Fig. 18.27. (a) Într-un experiment de rezonanţă se aplică un câmp magnetic de radiofrecvenţă, polarizat circular, B_1, în planul xy (vectorul magnetizare M este situat în lungul axei z). (b) Dacă ne menţinem în cadrul rotaţiei cu frecvenţa Larmor, câmpul de radiofrecvenţă pare să fie staţionar dacă frecvenţa sa este aceeaşi cu fecvenţa Larmor. Când cele două frecvenţe coincid, vectorul magnetizare a probei, M, începe să se rotească în jurul direcţiei câmpului B_1.

situată la o energie cu $h\nu_L$ deasupra stării α, la o temperatură T, populaţiile sunt legate prin:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-h\nu_L/kT} = 1 - \frac{h\nu_L}{kT} + \ldots$$

Pentru că $h\nu_L/kT \approx 7\times10^{-5}$ pentru protoni la 300 K şi 10 T, există doar o mică diferenţă de populaţii şi aceasta este şi mai mică pentru alte nuclee cu rapoarte giromagnetice mai mici. Deşi foarte mică această diferenţă determină o magnetizare netă care poate fi reprezentată printr-un vector M orientat în direcţia z şi cu o lungime proporţională cu diferenţa de populaţii (Fig. 18.26b).

Efectul câmpului de radiofrecvenţă

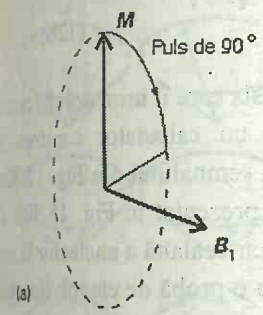
Considerăm acum efectul unui câmp de radiofrecvenţă polarizat circular în planul xy. Am prezentat componenta electrică a acestui câmp în celelalte forme de spectroscopie tratate anterior. În acest capitol vom considera însă numai componenta magnetică, întrucât această componentă interacţionează cu momentul magnetic nuclear. Intensitatea câmpului magnetic oscilant este B_1.

Presupunem că se alege frecvenţa câmpului oscilant egală cu frecvenţa Larmor a spinilor. Aceasta este echivalent cu alegerea condiţiei de rezonanţă într-un experiment convenţional. Nucleele sunt supuse unui câmp B_1 staţionar, întrucât câmpul magnetic rotitor este în fază cu spinii în precesie (Fig. 18.27a). Sub influenţa acestui câmp staţionar efectiv, vectorul magnetic începe să preceseze în jurul direcţiei sale cu o viteză proporţională cu B_1 (Fig. 18.27b). Dacă aplicăm câmpul B_1 într-un puls de o anumită durată, atunci magnetizarea precesează în planul xy (Fig. 18.28a) şi se spune că am aplicat un **puls de 90°** (sau un "puls $\pi/2$"). Durata pulsului depinde de intensitatea câmpului B_1, dar de obicei este de ordinul microsecundelor. La un observator exterior staţionar (o spiră de radiofrecvenţă) vectorul magnetizare se roteşte acum în planul xy la frecvenţa Larmor (la cca. 430 MHz). Magnetizarea în rotaţie induce un semnal de 430 MHz în spiră, care poate fi amplificat şi procesat (Fig. 18.28b). În practică, procesarea are loc după scăderea unei frecvenţe înalte, constante, astfel că toată prelucrarea semnalului are loc la frecvenţe de câţiva kiloherţi.

În timp, spinii individuali ies din fază (în parte fiindcă ei sunt în precesie cu viteze uşor diferite, cum se va explica mai departe), astfel că vectorul magnetizare scade exponenţial cu o constantă de timp T_2 şi induce un semnal şi mai slab în spira detectorului. Forma semnalului pe care-l putem aştepta este prin urmare de scădere oscilantă, **scăderea inducţiei libere** (FID - free-induction decay) arătată în Fig. 18.29, iar componenta y a magnetizării variază astfel:

$$M_y(t) = M_0 \cos(2\pi\nu_L t)\, e^{-t/T_2} \qquad (11)$$

S-a considerat efectul unui puls de frecvenţă precisă. Totuşi, practic, se obţin aceleaşi efecte dacă se expune proba la un puls de 90° din radiaţia care



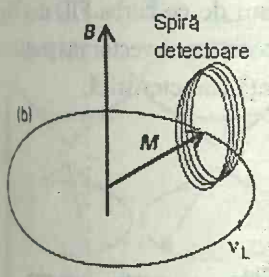


Fig. 18.28. (a) Prin aplicarea câmpului de radiofrecvenţă un anumit timp, vectorul magnetizare M se roteşte în planul xy. (b) La un observator extern staţionar (spira), vectorul magnetizare se roteşte cu frecvenţa Larmor şi poate induce un semnal în spiră.

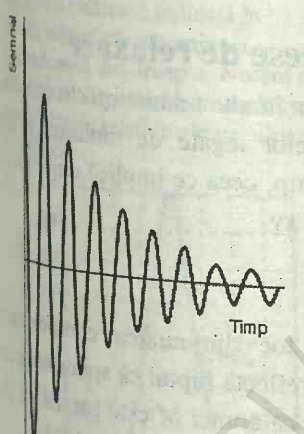


Fig. 18.29. Scăderea liberă a inducţiei unei probe de spini cu o singură frecvenţă de rezonanţă.

conţine un domeniu de frecvenţe[4]. Deşi diferitele câmpuri B_1 nu sunt la fel de eficiente la rotaţia vectorului magnetizare în planul xy, ele nu diferă foarte mult şi putem fi siguri că magnetizarea va ajunge în cea mai mare parte în plan. O dată acolo, ea se roteşte cu frecvenţa Larmor şi generează un semnal FID. Se observă că nu trebuie să cunoaştem iniţial această frecvenţă; pulsul cu bandă lungă este analog bătăii ciocanului pe clopot, iar semnalul detectat este un semn că este prezentă o frecvenţă particulară (în cazul nostru, o separare de nivele de energie a spinilor nucleari).

Spectre în domeniul de timp şi de frecvenţe

Se poate considera că vectorul magnetizare a unui sistem homonuclear de spini AX, cu $J = 0$ constă din două părţi, una formată din spinii A şi cealaltă din spinii X. La aplicarea pulsului de 90°, ambii vectori magnetizare se rotesc în planul xy. Totuşi, pentru că nucleele A şi X precesează cu frecvenţe diferite, ei induc două semnale în spirele detectorului, iar curba totală FID poate arăta ca în Fig. 18.30a. Curba FID compusă este analoagă cu clopotul lovit, care emite un sunet bogat, compus din toate frecvenţele la care poate să vibreze.

Problema care se pune este cum să se recupereze frecvenţele de rezonanţă prezente într-o scădere a inducţiei libere. O problemă similară s-a întâlnit la discutarea spectrelor în infraroşu cu transformată Fourier din §16.1, unde toate frecvenţele de vibraţie erau detectate dintr-o dată. Aceeaşi tehnică se foloseşte şi aici. Se ştie că o curbă FID este o sumă de funcţii oscilante şi deci problema este de a o analiza prin componentele sale armonice.

Analiza curbei FID se realizează prin metoda matematică standard de transformare Fourier. Începem prin constatarea că semnalul $S(t)$ în domeniul de timp sau curba FID totală este suma (mai precis, integrala) peste toate frecvenţele care contribuie:

$$S(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) e^{-2\pi i \nu t} d\nu \qquad (12a)$$

unde: - $\int_{-\infty}^{+\infty}$ reprezintă suma peste toate frecvenţele posibile

- $I(\nu)$ reprezintă intensitatea contribuţiei frecvenţei ν
- $e^{-2\pi i \nu t}$ reprezintă semnalul oscilant cu frecvenţa ν.

Avem nevoie de $I(\nu)$, adică spectrul în domeniul de frecvenţe; el se obţine prin evaluarea integralei:

---

[4] De fapt, orice puls trebuie să acopere un domeniu de frecvenţe: putem avea o undă monocromatică, doar dacă ea este emisă continuu. Exact din acelaşi motiv pentru care există o relaţie inversă între lăţimea unei linii spectrale şi timpul de viaţă al unei stări (§16.3), lungimea pulsului τ_p şi domeniul frecvenţei sale $\Delta\nu$ sunt legate prin $\Delta\nu \approx 1/2\pi\tau_p$. Un puls care durează 1 μs are un domeniu de frecvenţe de cca. 200 kHz.

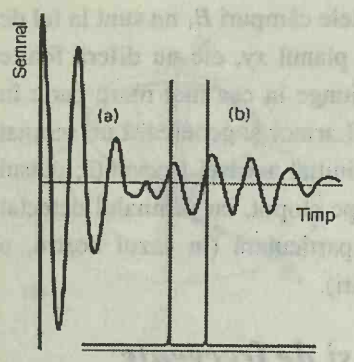


Fig. 18.30. (a) Un semnal de scădere a inducţiei libere a unei probe a speciei AX şi (b) analiza sa în componentele de frecvenţă.

Fig. 18.31. Semnalul de scădere a inducţiei libere a unei probe de etanol. Transformata sa Fourier este spectrul în domeniul de frecvenţe indicat în Fig. 18.4.

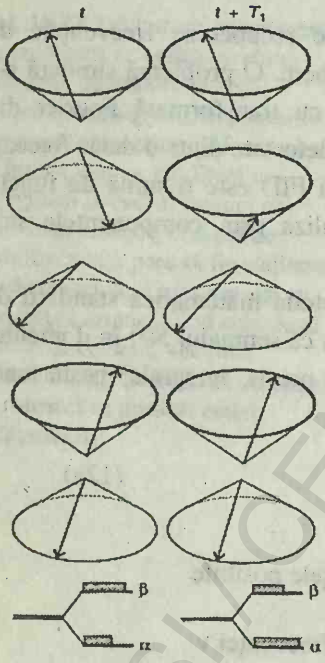
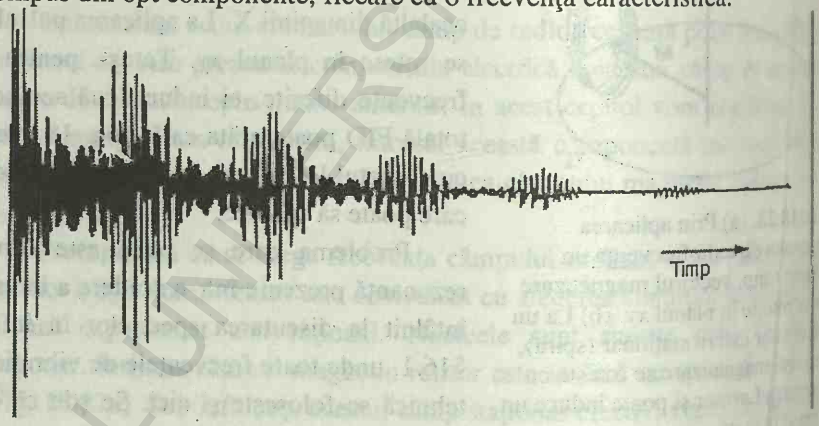


Fig. 18.32. În relaxarea longitudinală spinii revin la populaţiile lor de echilibru termic. În stânga se văd conurile de precesie reprezentând momentele unghiulare ale spinului 1/2, dar nu au populaţiile la echilibru termic (există mai mulţi spini β decât spini α). În dreapta se reprezintă proba după un timp T_1, când populaţiile sunt caracteristice unei distribuţii Boltzmann.

$$I(\nu) = 2\mathrm{Re}\int_0^\infty S(t)e^{2\pi i\nu t}dt \qquad (12b)$$

unde Re înseamnă că se ia partea reală din expresia care îi urmează. Integrala se calculează la o serie de frecvenţe ν, pe un calculator construit în spectrometru. Prin transformarea în acest mod a semnalului din Fig. 18.30a, se ajunge la spectrul în domeniul de frecvenţe prezentat în Fig. 18.30b. O linie reprezintă frecvenţa Larmor a nucleelor A, iar cealaltă a nucleelor B.

Curba FID din Fig. 18.31 s-a obţinut pentru o probă de etanol. Spectrul în domeniul de frecvenţe obţinut din el prin transformare Fourier a fost deja discutat anterior (Fig. 18.4). Se poate vedea acum de ce curba FID din Fig. 18.31 este atât de complexă: ea provine din precesia unui vector magnetizare compus din opt componente, fiecare cu o frecvenţă caracteristică.



18.5. Lăţimea liniilor şi procese de relaxare

Lăţimea liniilor spectrelor RMN, la fel ca în alte tehnici spectroscopice, furnizează informaţii asupra vitezei proceselor legate de moleculele din probă. S-a arătat că semnalul FID scade în timp, ceea ce implică diminuarea componentei vectorului magnetizare în planul *xy*.

Relaxarea de spin

Există două motive pentru care are loc diminuarea componentei vectorului magnetizare în planul *xy*. Ambele reflectă faptul că spinii nucleari nu sunt în echilibru termic cu mediul (pentru că atunci M este paralel cu z), iar revenirea la echilibru reprezintă procesul numit **relaxare de spin**.

La echilibru termic spinii au o distribuţie Boltzmann, cu mai mulţi spini α decât spini β; totuşi, vectorul magnetizare în planul *xy*, imediat după un puls de 90° are un număr egal de spini α şi β. Populaţiile revin exponenţial la valorile lor de echilibru termic şi în acest fel componenta *z* a magnetizării revine la valoarea sa de echilibru M_0, cu o constantă de timp numită **timp de relaxare longitudinal** T_1 (Fig. 18.32):

$$M_z(t) - M_0 \propto e^{-t/T_1} \qquad (13)$$

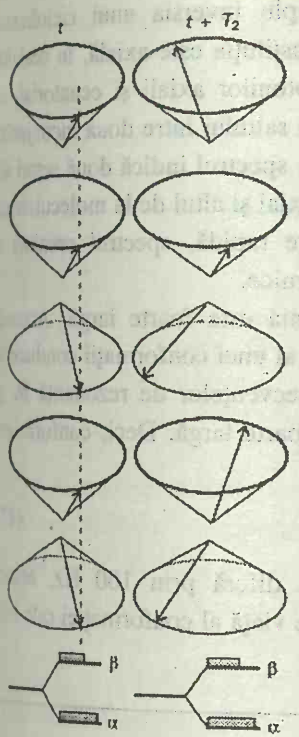


Fig. 18.33. Timpul de relaxare transversal, T_2, este timpul necesar ca fazele spinului să devină întâmplătoare (o altă condiţie de echilibru) şi să se modifice de la aranjarea ordonată indicată în partea stângă către aranjarea dezordonată din dreapta. Notăm că populaţiile stărilor rămân aceleaşi; numai fazele relative ale spinilor se relaxează.

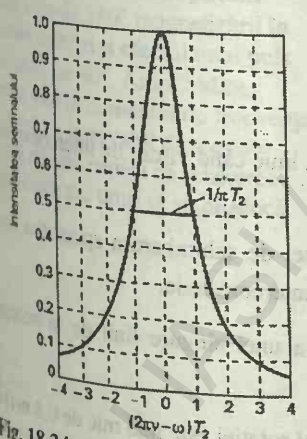


Fig. 18.34. O linie de absorbţie Lorentziană. Lăţimea la semiînălţime este invers proporţională cu parametrul T_2: cu cât timpul de relaxare transversal este mai lung, cu atât linia este mai îngustă.

Întrucât acest proces de relaxare implică cedare de energie mediului ("reţeaua") când spinii β trec în spini α, constanta de timp T_1 se mai numeşte şi **timp de relaxare spin-reţea**. Relaxarea spin-reţea este produsă de fluctuaţiile câmpului magnetic local, provenite din mişcarea moleculelor. Aceste fluctuaţii pot stimula schimbarea spinilor de la β la α şi invers şi deci pot relaxa sistemul către populaţiile de la echilibrul termic.

Un al doilea aspect al relaxării de spin este distribuirea spinilor din planul *xy* dacă ei precesează cu viteze diferite (Fig. 18.33). Vectorul magnetizare este mare când toţi spinii sunt grupaţi la un loc imediat după un puls de 90°. Totuşi, această grupare ordonată a spinilor nu este la echilibru şi, chiar dacă n-ar exista nici o relaxare spin-reţea, ar fi de aşteptat ca spinii individuali să se împrăştie până ce se distribuie uniform cu toate unghiurile posibile în jurul axei *z*. În acest stadiu, componenta vectorului magnetizare în plan ar trebui să fie zero. Orientarea întâmplătoare a direcţiilor spinilor are loc exponenţial cu o constantă de timp numită **timp de relaxare transversal** T_2:

$$M_x(t) \propto e^{-t/T_2} \qquad (14)$$

Întrucât relaxarea implică orientarea rapidă a spinilor, T_2 mai este cunoscut şi ca **timpul de relaxare spin-spin**.

La scăderea componentei *y* a magnetizării cu o constantă de timp T_2, linia spectrală se lărgeşte (Fig. 18.34), iar lăţimea ei la semiînălţime devine:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \qquad (15)$$

Valorile tipice ale lui T_2 în RMN de proton sunt de ordinul secundelor şi deci se pot anticipa lăţimi de linii de cca. 0,1 Hz, în concordanţă cu experienţa. În lichide mobile, $T_2 \approx T_1$.

Până acum s-a presupus că echipamentele şi în special, magnetul, sunt perfecte şi că diferenţele în frecvenţele Larmor provin numai din interacţiuni din interiorul probei. În practică, magnetul nu este perfect şi câmpul este diferit în diferite locuri din probă, cu toate că proba se roteşte. Neomogenitatea lărgeşte rezonanţa şi în majoritatea cazurilor această **lărgire neomogenă** a liniilor predomină faţă de efectele discutate mai sus. Mărimea lărgirii neomogene se exprimă de obicei printr-un **timp de relaxare transversal efectiv**, T_2^*, folosind o relaţie similară cu ec. 15, dar scriind:

$$T_2^* = \frac{1}{\pi\Delta\nu_{1/2}} \qquad (16)$$

unde $\Delta\nu_{1/2}$ este lăţimea observată la semiînălţime. De exemplu, dacă o linie dintr-un spectru ^{1}H-RMN are o lăţime de 10 Hz, atunci timpul de relaxare transversal efectiv este:

$$T_2^* = \frac{1}{\pi \times (10\ \mathrm{s}^{-1})} = 32\ \mathrm{ms}$$

Procese de schimb

Forma unui spectru RMN se poate schimba dacă nucleele magnetice pot sări rapid între diferite înconjurări. Considerăm o moleculă mobilă care

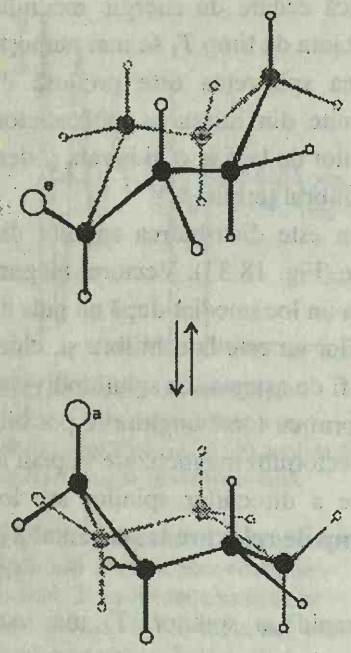


Fig. 18.35. Când o moleculă de ciclohexan substituit suferă inversiune, protonii axiali (a) şi ecuatoriali (e) sunt interschimbaţi şi sar între înconjurări distincte magnetic.

poate trece între conformaţii, ca de exemplu inversia unui ciclohexan substituit (Fig. 18.35). Într-o conformaţie substituţia este axială, în cealaltă este ecuatorială. Deplasările chimice ale protonilor axiali şi ecuatoriali ai inelului sunt diferite, astfel că ele sunt efectul saltului între două înconjurări magnetice. Când viteza de inversie este lentă, spectrul indică două seturi de linii, unul de la moleculele cu un substituent axial şi altul de la moleculele cu un substituent ecuatorial. Dacă inversia este rapidă, spectrul prezintă o singură linie la media celor două deplasări chimice.

La viteze de inversare intermediare, linia este foarte largă. Această lărgire maximă are loc când timpul de viaţă τ al unei conformaţii conduce la o lăţime a liniei comparabilă cu diferenţa frecvenţelor de rezonanţă $\delta\nu$ şi ambele linii lărgite se amestecă într-o linie foarte largă. Deci, conform ec. 16.18. lărgirea cea mai mare are loc când:

$$\tau = \frac{1}{2\pi\delta\nu} \qquad (17)$$

De exemplu, dacă deplasările chimice diferă prin 100 Hz, atunci spectrul rămâne o singură linie când timpul de viaţă al conformaţiei este mai mic de cca. 2 ms.

Exemplul 18.4. *Interpretarea lărgirii prin timpul de viaţă*

Grupa NO din N,N-dimetilnitrozamină $(CH_3)_2N\text{-}NO$ se roteşte şi, ca urmare, înconjurările magnetice ale celor două grupe CH_3 sunt interschimbate. Într-un spectrometru de 60 MHz, cele două rezonanţe ale CH_3 sunt separate prin 39 Hz. La ce viteză de interconversie rezonanţa se va reduce la o singură linie?

Metoda. Folosim ec. 17 pentru timpii de viaţă medii ai tautomerilor (izomeri de viaţă scurtă). Viteza de interconversie este inversia timpului lor de viaţă.

Rezolvare. Cu $\delta\nu = 39$ Hz,

$$\tau \approx \frac{1}{2\pi \times (39\ \mathrm{s}^{-1})} = 4{,}1\ \mathrm{ms}$$

Rezultă că semnalul se va reduce la o singură linie când viteza de interconversie depăşeşte 250 s^{-1}.

Comentariu. Dependenţa de temperatură a vitezei de schimbare a spectrului este folosită pentru determinarea barierei de energie la interconversie.

Exerciţiul E18.4. Ce s-ar deduce din observarea unei singure linii de la aceeaşi moleculă într-un spectrometru de 300 MHz?

[Timpul de viaţă al rotaţiei este mai mic de 0,8 ms]

O explicaţie similară se dă pentru pierderea structurii în solvenţi capabili să schimbe protonii cu proba. De exemplu, protonii hidroxilici se pot schimba cu protonii apei. Când are loc acest **schimb chimic**, o moleculă de ROH cu un proton cu spinul α (se scrie ROH_α) trece rapid în ROH_β şi

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR

apoi din nou în ROH_α, întrucât protonii furnizaţi de moleculele de solvent în schimburile succesive au orientări întâmplătoare ale spinilor. Prin urmare, în loc de un spectru compus atât din contribuţia moleculelor ROH_α, cât şi ROH_β (adică, un spectru prezentând structura dubletului datorită protonilor OH) se va observa o singură linie, nescindată la o poziţie intermediară (ca în Fig. 18.4). Efectul s-a observat când timpul de viaţă al unei molecule datorită acestui schimb chimic este atât de scurt, încât lărgirea prin timpul de viaţă este mai mare decât scindarea dubletului. Întrucât această scindare de obicei este foarte mică (cca. 1 Hz) un proton trebuie să rămână la aceeaşi moleculă un timp mai lung de cca. 0,1 s pentru ca scindarea să fie observabilă. În apă schimbul de protoni are loc mult mai rapid decât 0,1 s şi de aceea, alcoolii nu prezintă scindarea de la protonii grupei OH. În alcool anhidru, viteza de schimb poate fi suficient de lentă ca scindarea să fie detectabilă.

Măsurarea lui T_1

Timpul de relaxare longitudinal poate fi măsurat prin **tehnica de refacere a inversiei.** Prima etapă constă în aplicarea unui puls de 180° asupra probei. Un puls de 180° se realizează aplicând câmpul B_1 dublu faţă de un puls de 90°, astfel că vectorul magnetizare precesează la 180° şi se orientează în direcţia $-z$ (Fig. 18.36). În acest stadiu nu se poate vedea nici un semnal pentru că nu există nici o componentă a magnetizării în planul xy unde sunt sensibile spirele detectorului. Spinii β încep să se relaxeze înapoi în spini α, iar vectorul scade exponenţial spre valoarea sa de echilibru M_z. După un interval τ se aplică un puls de 90° care roteşte magnetizarea în planul xy, unde începe să genereze un semnal de inducţie liberă. Se obţine apoi spectrul în domeniul de frecvenţe prin transformare Fourier.

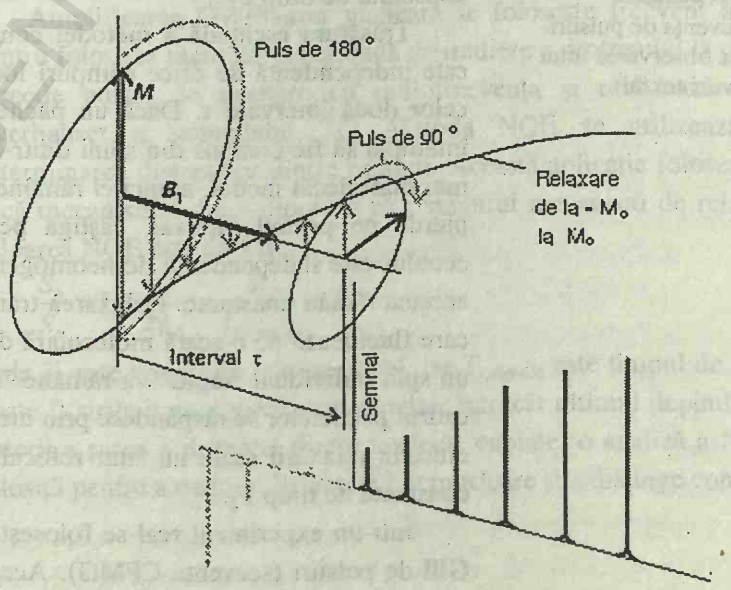


Fig. 18.36. Rezultatul aplicării unui puls de 180° magnetizării în cadrul rotaţiei şi efectul unui puls succesiv de 90°. Amplitudinea spectrului în domeniul de frecvenţe variază cu intervalul dintre cele două pulsuri pentru că relaxarea spin-reţea are timp să se producă.

BCU IAŞI / CENTRU VECHI

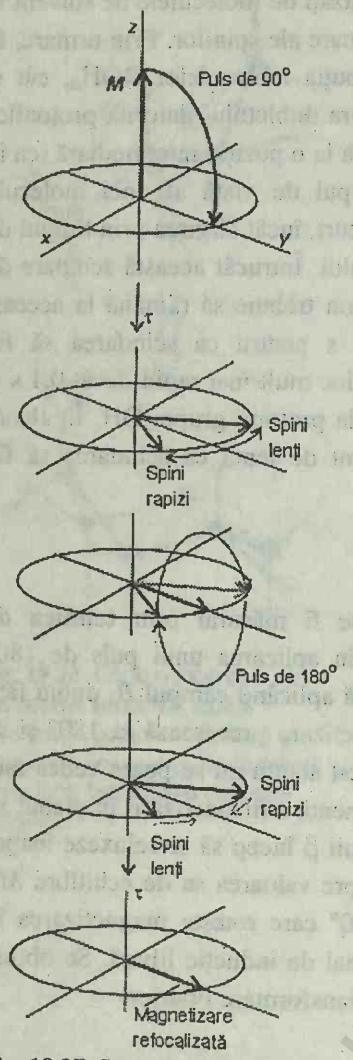


Fig. 18.37. Secvenţa de pulsuri care conduce la observarea unui ecou de spin (vezi textul).

Intensitatea spectrului obţinut în acest fel depinde de lungimea vectorului magnetizare care se roteşte în planul xy. Lungimea vectorului revine exponenţial la valoarea sa de echilibru pe măsură ce intervalul dintre două pulsuri creşte (Fig. 18.36), astfel că şi intensitatea spectrului variază similar cu creşterea lui τ. Se poate deci măsura T_1 prin fitarea unei curbe exponenţiale cu o serie de spectre obţinute după diferite valori ale lui τ.

Ecouri de spin

Măsurarea lui T_2 (distinct de T_2*) depinde de capacitatea de a elimina efectele lărgirii neomogene. Abilitatea cerută stă la originea unora din cele mai mari progrese făcute în RMN de la introducerea sa.

Un **ecou de spin** este un analog magnetic al unui ecou acustic: se formează un puls de magnetizare, se lasă să se răspândească, se reflectă şi se detectează apoi cu un alt puls la scurt timp după aceea. Secvenţa proceselor este ilustrată în Fig. 18.37. Mai întâi se aplică un puls de 90° probei în direcţia x, iar magnetizarea se roteşte în planul xy. Spinii încep acum să se ramifice pentru că au frecvenţe Larmor diferite, unele mai rapide decât media şi altele mai lente, iar semnalul scade cu o constantă de timp T_2*. Vom considera magnetizarea totală ca alcătuită dintr-o serie de magnetizări diferite, din care fiecare provine dintr-un **pachet de spini** al nucleelor cu frecvenţe de precesie foarte apropiate.

După un interval τ se aplică un puls de 180° în direcţia y. Pulsul roteşte vectorii magnetizare ai pachetelor de spini, deplasând vectorii magnetizare ai pachetelor rapide în unghiurile ocupate de pachetele lente şi invers. Vectorii continuă să preceseze, dar după un interval τ ei se vor găsi toţi situaţi din nou în direcţia y. Regruparea se numeşte **refocalizare** şi când spinii se aliniază de-a lungul lui y se va observa un semnal care scade apoi din nou cu o constantă de timp T_2*.

Trăsătura esenţială a metodei constă în aceea că dimensiunea ecoului este independentă de orice câmpuri locale, care rămân constante în timpul celor două intervale τ. Dacă un pachet de spini este "rapid" pentru că se întâmplă să fie compus din spini dintr-o regiune a probei supusă la câmpuri mai mari decât media, atunci el rămâne rapid pe ambele intervale şi ceea ce pierde pe primul interval, câştigă pe al doilea interval. Deci, mărimea ecoului este independentă de neomogenităţile câmpului magnetic, pentru că acestea rămân constante. Relaxarea transversală reală provine de la câmpuri care fluctuează pe o scară moleculară de timp şi nu există nici o garanţie că un spin individual "rapid" va rămâne "rapid" în faza refocalizată: spinii din cadrul pachetelor se răspândesc prin urmare cu o constantă de timp T_2. Deci, efectele relaxării reale nu sunt refocalizate, iar mărimea ecoului scade cu constanta de timp T_2.

Într-un experiment real se foloseşte **secvenţa Carr-Purcell-Meiboom-Gill** de pulsuri (secvenţa CPMG). Această secvenţă constă dintr-o serie de pulsuri de 180° după pulsul iniţial de 90°:

BCU IASI / CENTRUL DE RESURSE LIBRARY

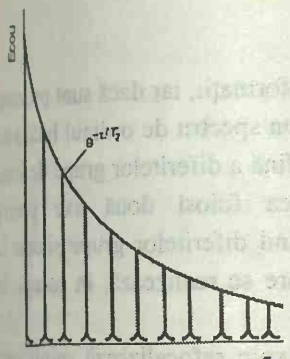


Fig. 18.38. Scăderea exponenţială a ecourilor de spin într-o secvenţă de pulsuri CPMG determină timpul de relaxare transversal.

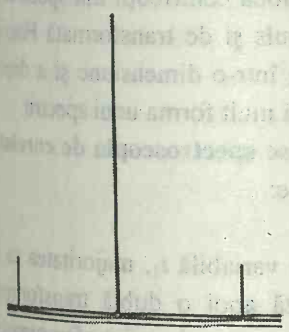


Fig. 18.39. Efectul Overhauser nuclear poate simplifica şi amplifica un spectru, cum se arată aici pentru un sistem AX, în care are loc scindarea ^{13}C prin cuplajul cu un proton. Când absorbţia protonului este saturată, razonanţa ^{13}C se reduce la o singură linie, cu o intensitate caracteristică diferenţei de populaţii Boltzmann a spinului protonului.

$$90^\circ_x - [\tau - 180^\circ_y - \tau - Ecou] - [\tau - 180^\circ_y - \tau - Ecou] - [\tau - 180^\circ_y - \tau - Ecou] - \ldots$$

Notaţia $180°_y$ semnifică un puls de 180° al puterii de radiofrecvenţă, aplicat după ce faza radiaţiei a avansat cu 90° faţă de faza folosită la aplicarea pulsului iniţial de 90° (puls notat cu $90°_x$). Amplitudinile ecourilor se sting cu o constantă de timp T_2 pe măsură ce are loc relaxarea spin-spin, iar valoarea lui T_2 se obţine prin verificarea unei curbe exponenţiale de scădere a lor (Fig. 18.38).

18.6. Efectul Overhauser nuclear

Relaxarea spinilor poate fi folosită constructiv pentru amplificarea intensităţii liniilor de rezonanţă. De exemplu, ea poate fi folosită pentru creşterea intensităţii rezonanţelor pentru ^{13}C din proteine, în scopul determinării structurii lor. Amplificarea se produce prin **efectul Overhauser nuclear** (NOE - nuclear Overhauser effect), care va fi explicat considerând un sistem simplu AX, în care A este un nucleu de ^{13}C, iar X este un proton.

S-a arătat deja că unul din avantajele protonilor în RMN este raportul giromagnetic mare, unul din efecte fiind existenţa diferenţelor de populaţii Boltzmann relativ mari şi deci intensităţi de rezonanţă apreciabile. În tehnica NOE, se folosesc procesele de relaxare pentru a transfera acest avantaj al populaţiilor la celălalt nucleu (^{13}C în cazul considerat), astfel că rezonanţele sale sunt amplificate. Un calcul detaliat (care nu se reproduce aici) arată că amplificarea semnalului unui nucleu A, cuplat cu un nucleu X saturat printr-o iradiere puternică la frecvenţa sa de rezonanţă este:

$$\frac{S_A}{S_A^\circ} = 1 + \frac{\gamma_X}{2\gamma_A} \qquad (18)$$

Pentru ^{13}C cuplat cu un proton saturat, raportul este evaluat la 2,99, ceea ce arată că poate fi realizată o amplificare cu un factor de cca. 3 (Fig. 18.39).

Amplificarea Overhauser nucleară se foloseşte frecvent în ^{13}C-RMN. Pentru folosirea metodei, o perioadă de iradiere a protonului la o bandă largă precede pulsul de excitare cu radiofrecvenţa şi realizează amplificarea Overhauser a semnalului ^{13}C. Metoda NOE se utilizează şi pentru determinarea distanţelor dintre protoni. Această aplicaţie foloseşte faptul că, dacă mecanismul dipol-dipol nu este singurul mecanism de relaxare, atunci valoarea NOE este dată de:

$$\frac{S_A}{S_A^\circ} = 1 + \frac{\gamma_X}{2\gamma_A} \times \frac{T_1}{T_{1,\text{dip-dip}}} \qquad (19)$$

unde T_1 este timpul de relaxare total, iar $T_{1,\text{dip-dip}}$ este timpul de relaxare care poate fi atribuit unui mecanism dipolar. Întrucât ultimul depinde de inversul puterii a şasea a distanţei dintre nucleele cuplate, o analiză a NOE poate fi folosită pentru a deduce distanţele internucleare şi a distinge conformaţiile.

BCU IAŞI CENTRUL DE LIBRARY

18.7. RMN bidimensională

Un spectru RMN conţine o mulţime de informaţii, iar dacă sunt prezenţi mai mulţi protoni este foarte complex. Chiar un spectru de ordinul întâi este complex, pentru că se poate acoperi structura fină a diferitelor grupe de linii. Complexitatea s-ar reduce dacă s-ar putea folosi două axe pentru reprezentarea datelor, cu rezonanţele aparţinând diferitelor grupe situate la poziţii diferite pe a doua axă. Această separare se realizează, în esenţă, în **RMN bidimensională.**

S-a arătat că un experiment de ecou de spin refocalizează spinii care sunt într-o înconjurare constantă. Deci, dacă doi spini se găsesc în înconjurări cu deplasări chimice diferite, atunci ei vor fi refocalizaţi şi se va obţine o singură linie. Adică, se pot elimina deplasările chimice dintr-un spectru. Întrucât anterior s-a arătat că se pot îndepărta şi efectele cuplajelor spin-spin prin tehnici de decuplare, se pot separa cele două contribuţii din spectru. În practică, o alegere adecvată a tehnicilor în puls şi de transformată Fourier face posibilă reprezentarea cuplajului de spin într-o dimensiune şi a deplasărilor chimice în cealaltă şi astfel se simplifică mult forma unui spectru.

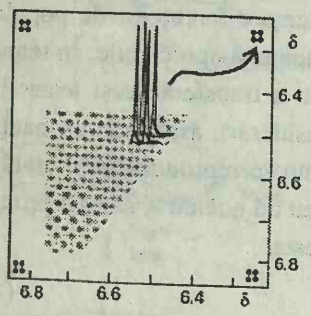


Fig. 18.40. Un spectru ^{13}C-RMN bidimensional tipic obţinut prin spectroscopia de corelaţie.

Lucrările RMN cele mai moderne folosesc **spectroscopia de corelaţie** (COSY) în care secvenţa pulsurilor de bază este:

$90_x° - t_1 - 90_x° -$ achiziţie (t_2)

O serie de achiziţii se iau cu o întârziere variabilă t_1, majoritatea ca în experimentul cu ecoul de spin. Se realizează apoi o dublă transformată Fourier pe un domeniu de timp real variabil t_2 şi apoi pe interferogramele provenite din întârzierea de timp t_1. Un spectru tipic pentru un sistem AX este prezentat în Fig. 18.40: diagrama arată conturul intensităţii semnalelor.

Analiza detaliată a formei curbei contur este destul de dificilă şi nu se poate da o diagramă vectorială simplă a proceselor implicate. Cu toate acestea, regulile generale de interpretare sunt relativ directe (cel puţin în cazurile simple). Picurile ce intersectează diagonala reprezintă cele patru picuri normale ale unui spectru RMN unidimensional al unui sistem AX şi deci nu aduc nimic nou. Informaţia interesantă este în picurile din afara diagonalei, pentru că ele arată că protonii cu care se corelează prin linii orizontale şi verticale sunt cuplaţi spin-spin. Deşi această informaţie este banală în acest sistem AX, ea poate fi de un mare ajutor în interpretarea spectrelor mai complexe. Un spectru complex, imposibil de interpretat prin RMN unidimensională poate fi interpretat relativ rapid prin RMN bidimensională. Aceste tehnici sunt descrise în monografii trecute în lista *bibliografică.*

18.8. RMN a stării solide

Principala dificultate în aplicarea RMN la solide constă în slaba rezoluţie specifică acestor probe. Cu toate acestea, există motive serioase pentru a căuta depăşirea acestor dificultăţi. Ele se referă la posibilitatea ca un

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

compus de interes să fie instabil în soluţie sau să fie insolubil şi atunci tehnicile convenţionale ale RMN în soluţie nu pot fi folosite. În plus, multe specii sunt de interes în solide şi ca atare este importantă determinarea structurii şi dinamicii lor. Polimerii sintetici sunt de un interes deosebit în această privinţă şi se pot obţine informaţii asupra structurii moleculelor, conformaţiei lor şi a mişcării diferitelor părţi ale lanţului. Acest tip de informaţii sunt decisive pentru interpretarea proprietăţilor din masa polimerului prin intermediul caracteristicilor lor moleculare. În mod asemănător, substanţele anorganice, cum sunt zeoliţii folosiţi ca site moleculare şi catalizatori selectivi, pot fi studiaţi folosind RMN a stării solide şi pot fi rezolvate probleme structurale care nu pot fi abordate prin difracţie de raze X.

Problemele rezoluţiei şi lăţimii liniilor nu sunt singurele caracteristici care afectează studiile RMN ale solidelor. Întrucât rotaţia moleculelor practic a încetat (cu excepţia cazurilor speciale care includ "cristale plastice", în care moleculele continuă să se rostogolească), timpii de relaxare spin-reţea sunt foarte lungi, iar timpii de relaxare spin-spin sunt foarte mici. Prin urmare, într-un experiment în puls sunt necesare intervale lungi – de câteva secunde – între pulsuri succesive pentru ca sistemul de spini să aibă timp să revină la echilibru. În plus, pentru că liniile sunt atât de largi, pentru realizarea saturării sunt necesare puteri foarte mari ale radiaţiei de radiofrecvenţă. În timp ce RMN în puls în soluţie foloseşte surse de câţiva waţi, RMN pentru starea solidă necesită puteri de kilowaţi.

Originea lăţimii liniilor în solide

Există două contribuţii principale la lăţimea liniilor în solide. Prima este interacţiunea dipolară magnetică directă între spinii nucleari. După cum s-a arătat la discutarea cuplajului spin-spin, un moment magnetic nuclear conduce la un câmp magnetic local:

$$B_{loc} = -\frac{g_I \mu_N m_I \mu_0}{4\pi R^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (20)$$

Spre deosebire de soluţie, acest câmp nu este mediat la zero prin mişcare. Multe nuclee pot contribui la câmpul local total la care este supus un nucleu de interes, iar diferite nuclee pot fi supuse la o serie largă de câmpuri. Câmpurile dipol-dipol tipice sunt de ordinul 10^{-3} T, care corespunde scindărilor şi lăţimii liniilor de ordinul a 10^3 Hz.

O a doua sursă a lăţimii liniilor este anizotropia deplasării chimice. S-a arătat că deplasările chimice provin din capacitatea câmpului aplicat de a genera curenţi electronici în molecule. În general, această abilitate depinde de orientarea moleculei faţă de câmpul aplicat. În soluţie, unde molecula se rostogoleşte rapid, este relevantă doar valoarea medie a deplasării chimice. Pentru moleculele staţionare dintr-un solid însă, anizotropia nu este mediată la zero şi molecule cu diferite orientări au rezonanţe la frecvenţe diferite. Anizotropia deplasării chimice variază şi cu unghiul dintre câmpul aplicat şi axa principală a moleculei, cu $1 - 3\cos^2\theta$.

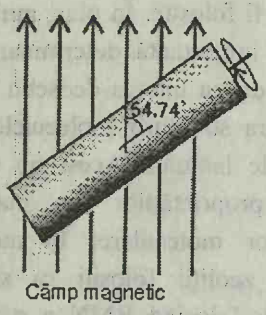


Fig. 18.41. Rotirea în unghiul magic, proba se roteşte la 54,74° (care este arccos1/√3) faţă de câmpul magnetic aplicat. Mişcarea sub acest unghi mediază la zero interacţiunile dipol-dipol şi anizotropiile deplasării chimice.

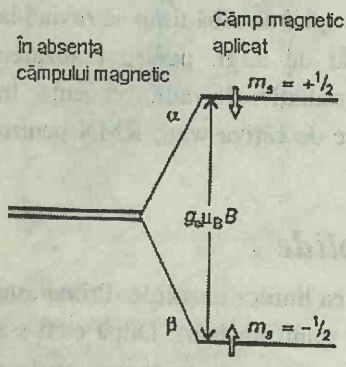


Fig. 18.42. Nivele de spin electronic într-un câmp magnetic. Notăm că starea β este de energie mai joasă decât starea α (pentru că raportul giromagnetic al unui electron este negativ. Rezonanţa se realizează când frecvenţa radiaţiei incidente coincide cu frecvenţa corespunzătoare separării de energie.

Reducerea lăţimii liniilor

Din fericire există tehnici disponibile pentru reducerea lăţimii liniilor probelor solide. Una din tehnici, **rotirea la unghiul magic** (MAS – magic-angle spinning) ţine seama de dependenţa de tipul $1 - 3\cos^2\theta$ atât a interacţiunii dipol-dipol cât şi a anizotropiei deplasării chimice. "Unghiul magic" este unghiul pentru care $1 - 3\cos^2\theta = 0$ şi corespunde la 54,74°. În practică, proba se roteşte cu viteză mare la unghiul magic faţă de câmpul aplicat (Fig. 18.41). Toate anizotropiile dipolare se mediază la valoarea pe care ar avea-o la unghiul magic, dar la acest unghi ele sunt zero. Dificultatea cu tehnica MAS este că frecvenţa de rotire nu trebuie să fie mai mică decât lăţimea spectrului, care este de ordinul kiloherţilor. Cu toate acestea, în prezent se folosesc curent dispozitive acţionate cu gaz, care rotesc proba de la 4 la 5 kHz.

Pentru a reduce lăţimea liniilor se mai pot folosi tehnicile în puls sau de saturare descrise anterior. Câmpul dipolar al protonilor, de exemplu, poate fi mediat la zero printr-un procedeu de decuplare. Totuşi, pentru că domeniul intensităţilor de cuplaj este atât de mare este necesară o putere de radiofrecvenţe de ordinul a 1 kW. S-au propus secvenţe în puls complicate care să elimine în mare parte laţimea liniilor (printr-un procedeu de mediere care foloseşte răsucirea vectorului magnetizare printr-o serie de contorsiuni). De exemplu, secvenţa de bucle cuplate WAHUHA, elaborată de Waugh, Huber şi Haberlen:

$$\{\tau - 90^\circ_x - \tau - 90^\circ_{-y} - 2\tau - 90^\circ_y - \tau - 90^\circ_{-x} - \tau\}_n$$

cu achiziţia FID în timpul unuia din cele 2τ episoade.

REZONANŢA ELECTRONICĂ DE SPIN

Nivelele de energie ale unui spin electronic într-un câmp magnetic B (Fig. 18.42) sunt:

$$E_{m_s} = g_e\mu_B m_s B, \qquad m_s = \pm\tfrac{1}{2} \tag{21}$$

unde μ_B este magnetonul Bohr (§13.9). Această ecuaţie arată că energia unui electron α ($m_s = +\frac{1}{2}$) creşte, iar energia unui electron β ($m_s = -\frac{1}{2}$) scade cu creşterea câmpului şi că separarea dintre nivele este:

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e\mu_B B$$

Când proba este expusă radiaţiei electromagnetice de frecvenţă ν, are loc absorbţia de rezonanţă, dacă este îndeplinită condiţia de rezonanţă:

$$h\nu = g_e\mu_B B \tag{22}$$

Rezonanţa electronică de spin (RES sau rezonanţa paramagnetică electronică - RPE) reprezintă studiul moleculelor ce conţin electroni impari, prin observarea câmpurilor magnetice la care ei intră în rezonanţă cu radiaţia monocromatică. Câmpurile magnetice de cca. 0,3 T (valoare folosită în majoritatea spectrometrelor RES comerciale) corespund rezonanţei cu un câmp electromagnetic de frecvenţă 10 GHz (10^{10} Hz) şi lungimea de undă de

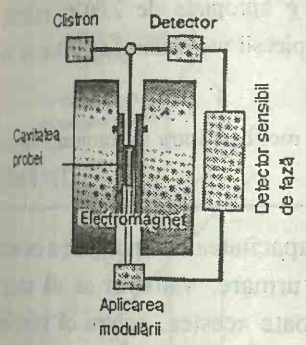


Fig. 18.43. Schema unui spectrometru RES. Un câmp magnetic tipic este de 0,3 T, care necesită microunde de 9 GHz (3 cm) pentru rezonanţă.

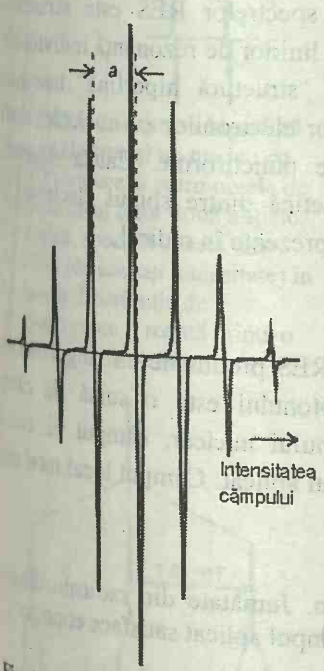


Fig. 18.44. Spectrul RES al anion radicalului benzenului, $C_6H_6^-$, în soluţie fluidă. *a* este scindarea hiperfină a spectrului; centrul spectrului este determinat de valoarea *g* a radicalului.

3 cm. Întrucât radiaţia de 3 cm cade în banda X a regiunii de microunde a spectrului electromagnetic, RES este o tehnică de microunde.

Schema unui spectrometru RES este prezentată în Fig. 18.43. El constă dintr-o sursă de microunde (un clistron), o cavitate în care proba se introduce într-un tub de sticlă sau de cuarţ, un detector de microunde şi un electromagnet cu un câmp care poate fi variat în regiunea 0,3 T. Spectrul RES se obţine prin înregistrarea absorbţiei de microunde în timp ce variază câmpul, un spectru tipic (al anion radicalului benzenului $C_6H_6^-$) fiind prezentat în Fig. 18.44. Forma specială a spectrului, care de fapt este derivata întâi a absorbţiei, provine din metoda de detecţie, care este sensibilă la panta curbei de absorbţie (Fig. 18.45).

Moleculele probei trebuie să posede spini ai electronilor impari şi deci RES este mai puţin aplicabilă decât RMN. Ea se foloseşte pentru studiul radicalilor formaţi în timpul reacţiilor chimice sau prin iradiere, mulţi din complecşii metalelor *d* şi molecule în stări de triplet (ca acelea implicate în fosforescenţă, §17.3). Ea este insensibilă la moleculele obişnuite, cu spini împerecheaţi. Proba poate fi gazoasă, lichidă sau solidă, dar rotaţia liberă a moleculelor din fază gazoasă conduce la complicaţii.

18.9. Valoarea factorului *g*

Ca şi în RMN, momentul magnetic al spinului interacţionează cu câmpul magnetic local şi deci condiţia de rezonanţă ar trebui scrisă astfel:

$$h\nu = g_e\mu_B B_{loc} = g_e\mu_B(1-\sigma)B$$

Dar în RES se scrie convenţional $g = (1-\sigma)g_e$, unde *g* este **valoarea factorului *g*** a radicalului sau complexului. Atunci condiţia de rezonanţă este:

$$h\nu = g\mu_B B \qquad (23)$$

Exemplul 18.5. *Măsurarea factorului g*

Centrul spectrului RES al radicalului metil este la 329,4 mT într-un spectrometru care operează la 9,233 GHz. Care este valoarea factorului *g*?

Metoda. Se foloseşte ec. 23 în forma:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B}$$

Factorul cuprinzând constantele universale este:

$$\frac{h}{\mu_B} = 71{,}4448\,\mathrm{mT\,GHz^{-1}}$$

Rezolvare. Din date se obţine:

$$g = 71{,}4448\,\mathrm{mT\,GHz^{-1}} \times \frac{9{,}233\,\mathrm{GHz}}{329{,}4\,\mathrm{mT}} = 2{,}0026$$

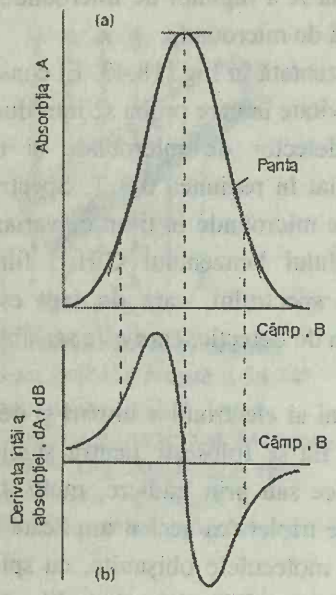


Fig. 18.45. Când se foloseşte detectorul sensibil de fază, semnalul este derivata întâi a intensităţii absorbţiei.
(a) Absorbţia; (b) semnal redat ca panta absorbţiei în fiecare punct. Se constată că picul absorbţiei corespunde punctului în care derivata trece prin zero.

Comentariu. Mulţi radicali organici au valori g apropiate de 2,0026; radicalii anorganici au valori g în domeniul 1,9 - 2,1; complecşii metalelor d au valori pe un domeniu mai larg (ex. de la 0 la 4).

Exerciţiul E18.5. La ce câmp magnetic radicalul metil va intra în rezonanţă într-un spectrometru ce funcţionează la 9,468 GHz? [337,8 mT]

Abaterea lui g de la $g_e = 2{,}0023$ depinde de capacitatea câmpului de a induce curenţi electronici locali în radical şi prin urmare, valoarea sa dă unele informaţii asupra structurii electronice. Cu toate acestea, pentru că valorile lui g diferă foarte puţin de g_e în majoritatea radicalilor (de ex. 2,003 pentru H, 1,999 pentru NO_2, 2,01 pentru ClO_2) principala lor folosire în aplicaţiile în chimie este pentru indentificarea speciilor prezente într-o probă.

18.10. Structura hiperfină

Cea mai importantă caracteristică a spectrelor RES este **structura hiperfină**, adică scindarea în componente a liniilor de rezonanţă individuale. În general în spectroscopie, termenul de "structură hiperfină" înseamnă structura unui spectru datorită interacţiunilor electronilor cu nucleele, altele decât ca rezultat al sarcinii sale electrice punctiforme. Cauza structurii hiperfine în RES este interacţiunea magnetică dintre spinul electronic şi momentele dipolilor magnetici ai nucleelor prezente în radical.

Efectele spinului nuclear

Considerăm efectul asupra spectrului RES produs de un singur nucleu situat undeva într-un radical. Spinul protonului este o sursă de câmp magnetic şi, în funcţie de orientarea spinului nuclear, câmpul pe care-l generează se adaugă sau se scade din câmpul aplicat. Câmpul local total este deci:

$$B_{\text{loc}} = B + am_I \qquad m_I = \pm\tfrac{1}{2}$$

unde a este **constanta de cuplaj hiperfin**. Jumătate din radicalii dintr-o probă au $m_I = +\frac{1}{2}$ şi deci rezonează când câmpul aplicat satisface condiţia:

$$h\nu = g\mu_B(B + \tfrac{1}{2}a) \quad \text{sau} \quad B = \frac{h\nu}{g\mu_B} - \tfrac{1}{2}a$$

Cealaltă jumătate (pentru care $m_I = -\frac{1}{2}$) rezonează când:

$$h\nu = g\mu_B(B - \tfrac{1}{2}a) \quad \text{sau} \quad B = \frac{h\nu}{g\mu_B} + \tfrac{1}{2}a$$

Prin urmare, în loc de o singură linie, spectrul prezintă acum două linii cu intensităţile pe jumătate din linia iniţială, la distanţa a şi centrate la câmpul determinat de g (Fig. 18.46).

Dacă radicalul conţine un atom de N ($I = 1$), spectrul său RES se scindează în trei linii echidistante şi de aceeaşi intensitate, pentru că nucleul de ^{14}N are trei orientări posibile ale spinilor şi fiecare orientare a spinului este prezentă într-o treime din toţi radicalii din probă. În general, un nucleu cu

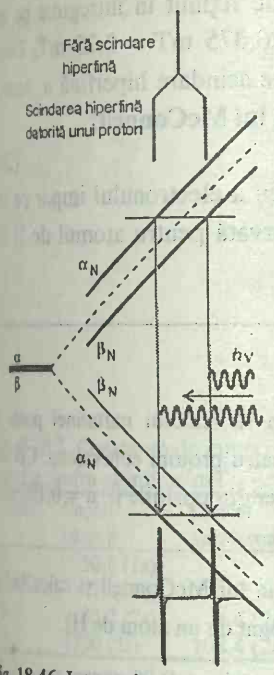


Fig. 18.46. Interacţiunea hiperfină dintre un electron şi un nucleu cu spin 1/2 conduce la patru nivele de energie în locul celor două iniţiale. Ca rezultat, spectrul constă din două linii (de aceeaşi intensitate) în loc de una. Distribuţia de intensitate poate fi redată printr-o simplă diagramă de beţe.

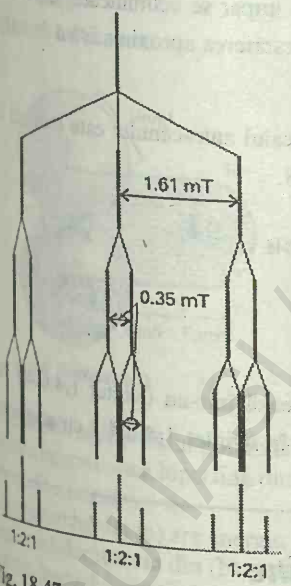


Fig. 18.47. Analiza structurii hiperfine a radicalilor conţinând un nucleu ^{14}N ($I = 1$) şi doi protoni echivalenţi.

spinul I scindează spectrul în $2I + 1$ linii hiperfine, echidistante şi de egală intensitate.

Când în radical sunt prezente mai multe nuclee magnetice, fiecare din ele contribuie la structura hiperfină. În cazul protonilor echivalenţi (de exemplu, cei doi protoni CH_2 din radicalul $CH_3CH_2\cdot$) unele din liniile hiperfine coincid. Nu este greu de arătat, dacă radicalul conţine N electroni echivalenţi, că există $N + 1$ linii hiperfine, cu o distribuţie binomială a intensităţilor (adică distribuţia de intensitate este dată de triunghiul lui Pascal). Spectrul anion radicalului benzenului din Fig. 18.44, care are şapte linii cu raportul intensităţilor 1:6:15:20:15:6:1, corespunde unui radical ce conţine şase protoni echivalenţi.

Exemplul 18.6. *Prevederea structurii hiperfine a unui spectru RES*

Un radical conţine un nucleu de ^{14}N ($I = 1$) cu constanta hiperfină 1,61 mT şi doi protoni echivalenţi ($I = 1/2$) cu constanta hiperfină 0,35 mT. Să se prevadă forma spectrului RES.

Metoda. Trebuie să luăm în considerare succesiv structura hiperfină care provine de la fiecare tip de nucleu sau grup de nuclee echivalente. Astfel, se scindează o linie de către un nucleu, apoi fiecare din aceste linii se scindează de către al doilea nucleu (sau grup de nuclee), etc. Cel mai bine este să se înceapă cu nucleul cu scindarea hiperfină cea mai mare, se poate însă face orice alegere şi ordinea în care se consideră nucleele nu afectează rezultatul.

Rezolvare. Nucleul ^{14}N dă trei linii hiperfine de aceeaşi intensitate, separate prin 1,61 mT. Fiecare linie este scindată în dubleţi la distanţa de 0,35 mT de primul proton şi fiecare linie din aceşti dubleţi este scindată în dubleţi cu aceeaşi scindare de 0,35 mT (Fig. 18.47). Liniile centrale ale fiecărui dublet scindat coincid şi deci scindarea cu cei doi protoni conduce la tripleţi cu scindarea internă de 0,35 mT. Prin urmare, spectrul constă din trei tripleţi 1:2:1 echivalenţi.

Comentariu. Adesea se observă mai uşor că un grup de protoni echivalenţi dau modele hiperfine caracteristice (în acest caz, doi protoni au dat un triplet 1:2:1) şi se suprapun direct modelele.

Exerciţiul E18.6. Să se prevadă forma spectrului RES al unui radical care conţine trei nuclee echivalante de ^{14}N. [Fig. 18.48]

Structura hiperfină a unui spectru RES este ca o amprentă care ajută la indentificarea radicalului prezent într-o probă. Mai mult, întrucât mărimea scindării depinde de distribuţia electronului impar în apropierea nucleului magnetic prezent, spectrul poate fi folosit pentru a caracteriza orbitalul molecular ocupat de electronul impar. De exemplu, pentru că scindarea hiperfină din $C_6H_6^-$ este 0,375 mT şi un proton este în apropierea unui atom de C cu a şasea parte din densitatea de spin a electronului impar (întrucât electronul este delocalizat uniform în jurul inelului), scindarea hiperfină

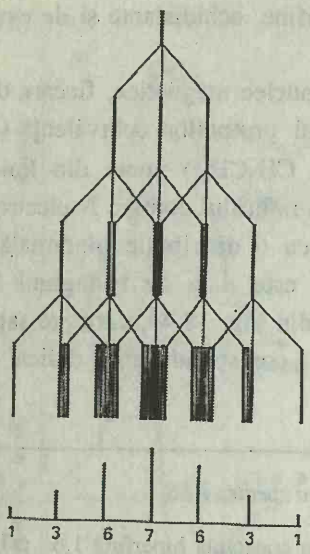


Fig. 18.48. Analiza structurii hiperfine a radicalilor ce conţin 3 nuclee ^{14}N echivalente.

produsă de un proton asupra spinului electronic reţinut în întregime pe un singur atom de C adiacent ar trebui să fie 6×0,375 mT = 2,25 mT. Dacă într-un alt radical aromatic găsim o constantă de scindare hiperfină a, atunci densitatea de spin poate fi calculată din **ecuaţia lui McConnell**:

$$a = Q\rho, \quad \text{cu} \quad Q = 2{,}25 \text{ mT} \tag{24}$$

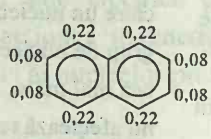
În această ecuaţie, ρ este densitatea de spin a electronului impar pe un atom de C, iar a este scindarea hiperfină observată pentru atomul de H de care este legat.

Exemplul 18.7. *Calcularea densităţii de spin impar*

Structura hiperfină a spectrului RES al anion radicalului naftalinei poate fi interpretată ca provenind de la două grupe de câte patru protoni echivalenţi. Cei din poziţiile α ale inelului au a = 0,490 mT, iar pentru cei din poziţiile β, a = 0,183 mT. Să se calculeze densităţile de spin impar din moleculă.

Metoda. Densităţile de spin se obţin folosind ecuaţia lui McConnell şi calculând ρ pentru fiecare atom de C din inel (cu condiţia să fie legat de un atom de H).

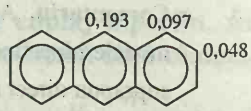
Rezolvare. Datele conduc la ρ = 0,22 pentru poziţiile α şi ρ = 0,08 pentru poziţiile β, conform schemei **3**:



3

Comentariu. Se observă că densitatea electronului impar se acumulează în poziţiile α. Aceeaşi valoare a lui Q poate fi folosită pentru descrierea aproximativă a densităţii de spini din radicalii heterociclici.

Exerciţiul E18.7. Densitatea de spin în anion radicalul antracenului este indicată în formula (**4**). Să se prevadă forma spectrului său RES.



4

[Un triplet 1:2:1 cu scindarea 0,43 mT se scindează într-un cvintet 1:4:6:4:1 cu scindarea 0,22 mT, care se scindează mai departe în cvintet 1:4:6:4:1 cu scindarea 0,11 mT, în total 3×5×5 = 75 linii]

Originea interacţiunii hiperfine

Interacţiunea hiperfină are loc între momentele magnetice ale electronului impar şi ale nucleelor. Există două contribuţii la interacţiune.

Un electron dintr-un orbital p nu se apropie foarte mult de nucleu şi este supus unui câmp care pare să provină de la un dipol magnetic punctiform.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Interacţiunea rezultată se numeşte **interacţiune dipol-dipol**. Contribuţia unui nucleu magnetic la câmpul local care afectează electronul impar este dată de o expresie similară cu ec. 10. O astfel de interacţiune este anizotropă, adică, mărimea (şi semnul) său depinde de orientarea radicalului faţă de câmpul aplicat. În plus, ca şi în cazul RMN, interacţiunea dipol-dipol se mediază la zero când radicalul este liber să se rostogolească. Prin urmare, structura hiperfină datorită interacţiunii dipol-dipol este observată numai pentru radicalii trapaţi în solide.

Un electron *s* are o distribuţie sferică în jurul unui nucleu şi deci are o interacţiune dipol-dipol mediată la zero chiar când se află într-o probă solidă. Întrucât însă, un electron *s* are o probabilitate diferită de zero de a exista pe nucleu, este incorect să se trateze interacţiunea ca una între doi dipoli punctiformi. Un electron *s* are o interacţiune de contact Fermi cu nucleul, care aşa cum s-a arătat anterior, este o interacţiune ce are loc când nu mai este valabilă aproximaţia dipolilor punctiformi. Interacţiunea de contact este izotropă (adică independentă de orientarea radicalilor) şi, în consecinţă, apare chiar şi la moleculele care se rostogolesc rapid în fluide (atâta timp cât densitatea de spin are un oarecare caracter *s*).

Tabel 18.2. Constante de cuplaj hiperfin pentru atomi, *a*/mT

Nuclidul	Cuplaj izotrop	Cuplaj anizotrop
^{1}H	50,8 (1*s*)	
^{2}H	7,8 (1*s*)	
^{14}N	55,2 (2*s*)	3,4 (2*p*)
^{19}F	1720 (2*s*)	108,4 (2*p*)

Interacţiunile dipol-dipol ale electronilor *p* şi interacţiunea de contact Fermi a electronilor *s* pot fi destul de mari. De exemplu, un electron 2*p* dintr-un atom de azot este supus unui câmp mediu de cca. 3,4 mT de la nucleul ^{14}N. Un electron 1*s* dintr-un atom de hidrogen suferă un câmp de cca. 50 mT ca urmare a interacţiunii sale de contact Fermi cu protonul central. Mai multe valori sunt trecute în tabelul 18.2. Mărimile interacţiunilor de contact din radicali pot fi interpretate prin caracterul de orbital *s* al orbitalului molecular ocupat de electronul impar, iar interacţiunea dipol-dipol poate fi interpretată prin caracterul *p*. Analiza structurii hiperfine dă prin urmare informaţii asupra compoziţiei orbitalului şi în special asupra hibridizării orbitalilor atomici (vezi problema 18.6 din volumul de *Probleme*).

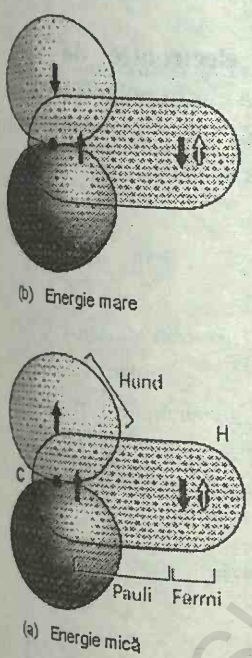


Fig. 18.49. Mecanismul polarizării pentru interacţiunea hiperfină din radicalii cu electroni π. Aranjamentul din (a) are energie mai mică decât acela din (b) şi deci există un cuplaj efectiv între electronul impar şi proton.

Se va explica şi sursa structurii hiperfine din anionul $C_6H_6^-$ şi alţi anioni radicali aromatici. Proba este fluidă şi, cum radicalii se rostogolesc, structura hiperfină nu se poate datora interacţiunii dipol-dipol. În plus, protonii se situează în planul nodal al orbitalului π ocupat de electronul impar şi deci structura nu se poate datora unei interacţiuni de contact Fermi. Explicaţia constă într-un **mecanism de polarizare** similar celui răspunzător pentru cuplajul spin-spin din RMN. Există o interacţiune magnetică între un proton şi electronii σ, care face ca unul dintre electroni să se afle cu o probabilitate mai mare în apropiere (Fig. 18.49). Celălalt electron este deci mai probabil să fie aproape de atomul de C de la celălalt capăt al legăturii. Electronul impar de pe atomul de C are o energie mai mică dacă este paralel cu acel electron (regula lui Hund favorizează electronii paraleli pe atomi) şi deci electronul impar poate detecta indirect spinul protonului. Calculul folosind acest model a condus la o interacţiune hiperfină în concordanţă cu valoarea observată de 2,8 mT.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. **Momentele magnetice** ale nucleelor, energiile lor în câmp magnetic (ec.3) şi **condiţia de rezonanţă** (§18.1).
2. Tehnica **rezonanţei magnetice nucleare** (§18.1).
3. **Constanta de ecranare** şi **deplasarea chimică** (§18.2) şi **scara δ** a deplasărilor chimice (ec. 5).
4. Originea deplasărilor chimice, incluzând **efectul grupelor învecinate** şi **curenţii de inel** (§18.2).
5. **Structura fină** a spectrelor RMN, **constanta de cuplaj scalară** şi modelele aşteptate de la diferite grupe de nuclee (§18.3).
6. Originea cuplajului spin-spin, cuprinzând **mecanismul de polarizare** şi **interacţiunea de contact Fermi** (§18.3).
7. Conceptele de **nuclee echivalente chimic** şi **nuclee echivalente magnetic** (§18.3.).
8. **Spectre de ordinul întâi** şi **de ordinul doi, spini diluaţi** şi **spini abundenţi** şi **decuplarea protonilor** (§18.3).
9. **Vectorul magnetizare, precesia** sa şi efectul unui câmp de radiofrecvenţe (§18.4).
10. Efectul **unui puls de 90°** şi semnalul de **scădere a inducţiei libere** (§18.4).
11. **Transformate Fourier** şi corelaţia dintre **spectrele în domeniul de timp** şi spectrele în **domeniul de frecvenţe** (ec. 12).
12. **Relaxarea de spin** şi semnificaţia **timpului de relaxare longitudinal** şi a **timpului de relaxare transversal** (§18.5).
13. Efectul **neomogenităţilor** şi a **proceselor de schimb** asupra formei spectrelor (§18.5).
14. Măsurarea timpilor de relaxare prin **refacerea inversiei** şi **ecouri de spin** (§18.5).
15. **Efectul Overhauser nuclear** şi folosirea sa pentru amplificarea intensităţilor de rezonanţă (§18.6).
16. Bazele **RMN bidimensionale** şi folosirea sa pentru interpretarea spectrelor complexe (§18.7).
17. Aplicarea RMN la studiul probelor solide şi reducerea lăţimii liniilor prin **rotirea la unghiul magic** (§18.8).
18. Tehnica **rezonanţei electronice de spin** şi **valoarea factorului *g*** a electronului (§18.9).
19. **Structura hiperfină** a spectrelor RES, interpretarea şi originea sa (§18.10).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

19 TERMODINAMICA STATISTICĂ CONCEPTE

Distribuţia stărilor moleculare
19.1. Configuraţii şi ponderi
19.2. Funcţia de partiţie moleculară

Energia internă şi entropia
19.3. Energia internă
19.4. Calculul statistic al entropiei

Funcţia de partiţie canonică
19.5. Ansamblu canonic
19.6. Informaţii termodinamice din funcţia de partiţie
19.7. Molecule independente

Verificarea cunoştinţelor

Termodinamica statistică realizează legătura între proprietăţile microscopice ale materiei şi proprietăţile sale macroscopice. În următoarelele două capitole se stabilesc relaţii care, la sfârşitul capitolului 20, ne vor permite să calculăm constantele de echilibru din date spectroscopice ale moleculelor.

În acest capitol se introduc două idei fundamentale. Prima este distribuţia Boltzmann. Acest rezultat extrem de important a fost semnalat şi în "Introducere", unde s-a arătat că poate fi folosit pentru a prevedea populaţiile stărilor. În acest capitol se va deduce distribuţia Boltzmann folosind unele concepte generale asupra distribuţiei particulelor pe stările disponibile. Aceasta conduce la introducerea funcţiei de partiţie, care este ca o funcţie de undă termodinamică, în sensul că ea conţine toate informaţiile termodinamice asupra sistemului, tot aşa cum funcţia de undă mecanic-cuantică oferă toate informaţiile dinamice. Se va arăta cum se interpretează funcţia de partiţie şi modul în care poate fi calculată într-o serie de cazuri simple.

În continuare se va arăta cum se pot obţine informaţii termodinamice din funcţia de partiţie. În acest capitol se introduc două calcule fundamentale legate de principiul întâi şi principiul al doilea al termodinamicii: calcularea energiei interne şi a entropiei unui sistem. Se va calcula dependenţa de temperatură a acestor două proprietăţi termodinamice fundamentale pentru câteva cazuri simple.

În finalul capitolului se va generaliza tratarea şi pentru sistemele compuse din particule care interacţionează. Se deduc ecuaţii foarte asemănătoare cu acelea stabilite în prima parte, dar de aplicabilitate mult mai largă. Una din aplicaţii se referă la entropia unui gaz de molecule indiscernabile, care oferă baza pentru aplicaţiile chimiei din capitolul următor.

În capitolele precedente din *Partea a doua* a acestei cărţi s-a arătat cum se pot calcula nivelele de energie ale moleculelor din date spectroscopice şi corelarea cu forma şi dimensiunile lor. Etapa majoră următoare este de a

arăta cum se poate folosi cunoaşterea acestor nivele de energie pentru a explica proprietăţile macroscopice ale materiei. În acest scop, se introduc conceptele de **termodinamică statistică**, pentru a face legătura între proprietăţile moleculare şi proprietăţile termodinamice.

O etapă esenţială în trecerea de la mecanica cuantică a moleculelor individuale la termodinamica probelor macroscopice este recunoaşterea faptului că termodinamica operează cu valori *medii*. De exemplu, presiunea unui gaz este forţa medie pe unitatea de suprafaţă exercitată de moleculele sale şi nu este necesar să se specifice care anume molecule ciocnesc peretele la diferite momente. Nu este necesar nici să se considere fluctuaţiile în presiune când un număr diferit de molecule se ciocnesc de perete la diferite momente. Fluctuaţiile de presiune sunt foarte mici, comparativ cu presiunea staţionară: este puţin probabil că va exista o acalmie bruscă a numărului de ciocniri sau o furtună a acestora.

Acest capitol introduce termodinamica statistică în două etape. Prima se referă la deducerea distribuţiei Boltzmann pentru particule individuale şi, deşi este de aplicabilitate restrânsă, are avantajul de a obţine un rezultat de o importanţă centrală pe o cale elementară şi directă. Odată dedusă distribuţia Boltzmann, putem *folosi* termodinamica statistică. Se vor elabora apoi raţionamente (în §19.5) care să permită abordarea sistemelor compuse din particule care interacţionează.

DISTRIBUŢIA STĂRILOR MOLECULARE

Considerăm un sistem format din N molecule. Deşi energia sistemului este constantă la valoarea E, nu este posibil să se definească modul în care ea se împarte între molecule. Au loc ciocniri, care conduc la redistribuirea neîncetată a energiei, nu numai între molecule, dar şi între diferitele lor moduri de mişcare. Se poate ajunge cel mai aproape de descrierea distribuţiei de energie prin definirea **populaţiei** unei stări, adică numărul mediu de molecule care o ocupă şi se spune că, în medie, există n_i molecule într-o stare cu energie ε_i. Populaţiile stărilor rămân practic constante, dar identitatea precisă a moleculelor în fiecare stare se poate schimba la fiecare ciocnire.

Se pune problema de a calcula populaţia stărilor pentru orice tip de molecule, aflate în orice mod de mişcare şi la orice temperatură. Singura restricţie este ca moleculele să fie independente, în sensul că energia totală a sistemului este suma energiilor lor individuale. Nu se ţine seama (în acest stadiu) de posibilitatea ca într-un sistem real să existe o contribuţie la energia totală provenită din interacţiunile dintre molecule.

Se va adopta, de asemenea, **principiul probabilităţilor *a priori* egale**[1], care presupune că toate posibilităţile de distribuţie a energiei sunt egal

[1] În acest context *a priori* se poate lua în sensul de "în măsura în care se ştie". Nu avem nici un motiv să presupunem altfel, dacât că toate stările sunt egal probabile la ocupare, indiferent de natura lor.

BCU IASI / CENTRUL DE STUDII

probabile. Adică, se presupune, de exemplu, că stările vibraţionale de o anumită energie sunt populate cu aceeaşi probabilitate ca stările de rotaţie de aceeaşi energie.

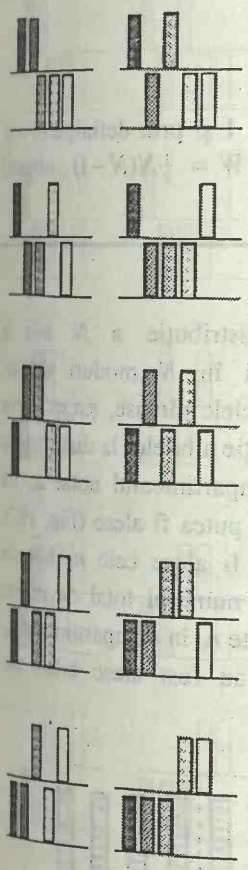


Fig. 19.1. În timp ce configuraţia {5, 0, 0, ...} poate fi realizată într-un singur mod, configuraţia {3, 2, 0, ...} poate fi realizată în 10 moduri diferite; dreptunghiurile cu diferite nuanţe reprezintă molecule diferite.

19.1. Configuraţii şi ponderi

Orice moleculă individuală poate exista în stări cu energiile ε_0, ε_1, ... Vom lua întotdeauna ε_0, starea cea mai joasă, ca energia de zero ($\varepsilon_0 = 0$) şi se vor măsura toate celelalte energii faţă de această stare. Prin urmare, se poate adăuga o constantă la energia calculată a sistemului pentru a obţine energia internă, U. De exemplu, dacă se consideră contribuţia vibraţiei la energia internă, atunci trebuie să adăugăm energia totală la punctul zero a oscilatorilor din probă, pentru că, de fapt, energia celei mai joase stări nu este zero.

Configuraţii instantanee

În orice moment există n_0 molecule în starea cu energie ε_0, n_1 cu ε_1 ş.a.m.d. Specificarea setului de populaţii n_0, n_1, ... în forma $\{n_0, n_1, ...\}$ reprezintă o formulare a **configuraţiei** instantanee a sistemului. Configuraţia instantanee fluctuează în timp pentru că se modifică populaţiile. Putem descrie un număr mare de configuraţii instantanee diferite. De exemplu, una ar putea fi $\{N, 0, 0, ...\}$, care corespunde la configuraţia cu toate moleculele în starea lor fundamentală. Altă configuraţie poate fi $\{N-2, 2, 0, 0, ...\}$, în care două molecule se află în prima stare excitată. Ultima configuraţie este mult mai probabil de găsit decât prima, pentru că se poate realiza în mai multe moduri: $\{N, 0, 0, ...\}$ se poate realiza într-un singur mod, în timp ce $\{N-2, 2, 0, ...\}$ se poate realiza în $\frac{1}{2}N(N-1)$ moduri diferite (Fig. 19.1)[2].

JUSTIFICARE

Se poate găsi o specie pentru promovarea într-o stare superioară în N moduri. Există $N-1$ specii pentru a doua alegere, deci numărul total de selecţii este $N(N-1)$. Cu toate acestea nu se poate distinge selecţia (Jack, Jill) de selecţia (Jill, Jack), întrucât conduc la aceleaşi aranjamente. Prin urmare, numai jumătate din selecţii conduc la aranjamente distincte, iar numărul total de selecţii distincte este $\frac{1}{2}N(N-1)$.

Dacă în urma ciocnirilor sistemul ar fluctua între configuraţiile $\{N, 0, 0, ...\}$ şi $\{N-2, 2, 0, ...\}$, atunci aproape întotdeauna el se va găsi în a doua stare, mai probabilă (mai ales dacă N este mare). Cu alte cuvinte, un sistem liber să oscileze între două configuraţii va prezenta aproape exclusiv proprietăţi caracteristice pentru a doua configuraţie.

---

[2] În acest stadiu al raţionamentului nu se ţine seama de cerinţa ca energia totală a sistemului să fie constantă (a doua configuraţie are energie mai mare decât prima). Mai târziu se va impune însă restricţia de energie totală constantă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În general, configuraţia $\{n_0, n_1, ...\}$ poate fi realizată în W moduri diferite, unde W se numeşte **ponderea** configuraţiei. Ponderea configuraţiei $\{n_0, n_1, ...\}$ este dată de expresia:

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!...} \quad (1)$$

unde $x!$ (x factorial) înseamnă $x(x-1)(x-2)\ ...\ 1$ şi prin definiţie $0! = 1$. Această expresie este o generalizare a formulei $W = \frac{1}{2}N(N-1)$, obţinută pentru configuraţia $\{N-2, 2, 0, ...\}$.

JUSTIFICARE

Considerăm numărul de moduri de distribuţie a N bile în compartimente. Prima bilă poate fi selectată în N moduri diferite, următoarea bilă în $N-1$ moduri diferite din bilelele rămase, ş.a.m.d. Prin urmare, există $N(N-1)\ ...\ 1 = N!$ moduri de selecţie a bilelor la distribuţia în compartimente. Dacă însă există n_0 bile în compartimentul notat ε_0, vor exista $n_0!$ moduri diferite în care aceleaşi bile ar putea fi alese (Fig. 19.2). Similar, există $n_1!$ moduri diferite în care pot fi alese cele n_1 bile din compartimentul notat ε_1, ş.a.m.d. Prin urmare, numărul total de moduri distincte de distribuţie a bilelor astfel încât să existe n_0 în compartimentul ε_0, n_1 în ε_1, etc., indiferent de ordinea în care au fost alese bilele este $N!/n_0!n_1!...$, adică tocmai ec. 1.

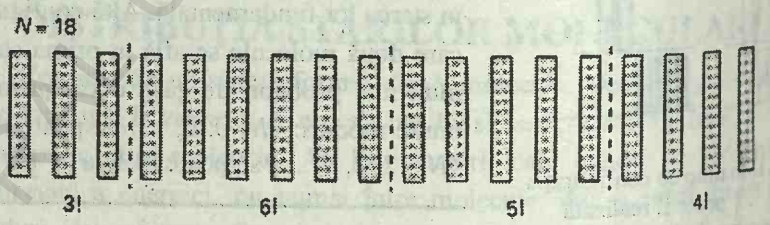


Fig. 19.2. Cele 18 molecule indicate aici pot fi distribuite în patru compartimente (distincte prin trei linii verticale) în 18! moduri diferite. Dar 3! din selecţii care pun trei molecule în primul compartiment sunt echivalente, la fel pentru 6! care pun cele 6 molecule în al doilea, ş.a.m.d. Prin urmare, numărul de aranjamente distincte este egal cu 18!/3!6!5!4!.

Exemplul 19.1. *Calcularea ponderii unei configuraţii*

Să se calculeze numărul de moduri de distribuţie a 20 de obiecte identice în şase cutii, cu aranjamentul 1, 0, 3, 5, 10, 1.

Metoda. Calculul este o aplicaţie directă a ec. 1. Începem prin scrierea configuraţiei sistemului şi se foloseşte apoi ec. 1. Notăm că $0! = 1$.

Rezolvare. Configuraţia este $\{1, 0, 3, 5, 10, 1\}$ cu $N = 20$; prin urmare ponderea este:

$$W = \frac{20!}{1!\times 0!\times 3!\times 5!\times 10!\times 1!} = 9{,}31\times 10^8$$

Exerciţiul E19.1. Să se calculeze ponderea configuraţiei în care 20 de obiecte sunt distribuite în aranjamentul 0, 1, 5, 0, 8, 0, 3, 2, 0, 1. $[4{,}19\times 10^{16}]$

Este mult mai convenabil să se lucreze cu logaritmul natural al ponderii, $\ln W$, decât cu ponderea ca atare. Atunci se obţine expresia:

BCU IAŞI / CENTRUL DE CARTE LIBRARY

$$\ln W = \ln \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\ldots} = \ln N! - \ln(n_0!n_1!n_2!\ldots)$$

[întrucât $\ln\left(\frac{x}{y}\right) = \ln x - \ln y$]

$$= \ln N! - (\ln n_0! + \ln n_1! + \ln n_2! + \ldots)$$

[întrucât $\ln(xy) = \ln(x) + \ln(y)$]

$$= \ln N! - \sum_i \ln n_i!$$

Unul din motivele pentru introducerea logaritmului ($\ln W$) este că permite să se facă mai uşor aproximaţii. În particular, factorialele se pot simplifica folosind **aproximaţia Stirling** în forma[3]:

$$\ln x! \approx x\ln x - x \tag{2}$$

Atunci, expresia aproximativă pentru pondere este:

$$\ln W = (N\ln N - N) - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) = N\ln N - \sum_i n_i \ln n_i \tag{3}$$

Ultimul rezultat s-a obţinut ţinând seama că $\sum n_i = N$.

Configuraţia dominantă

După cum s-a arătat anterior, configuraţia $\{N-2, 2, 0, \ldots\}$ predomină faţă de $\{N, 0, 0, \ldots\}$ şi este uşor de imaginat că pot exista alte configuraţii care să predomine faţă de amândouă. Se va arăta de fapt că există o configuraţie cu o pondere atât de mare, că depăşeşte în importanţă pe toate celelalte într-o astfel de măsură, încât aproape întotdeauna sistemul se va găsi în ea. Proprietăţile sistemului vor fi atunci specifice acestei configuraţii dominante particulare. Această configuraţie dominantă poate fi găsită căutând valorile lui n_i care conduc la valoarea maximă a lui W. Întrucât W este funcţie de toate valorile lui n_i, se poate realiza această căutare prin varierea lui n_i şi căutând valorile care corespund la $dW = 0$ (la fel ca la aflarea maximului unei funcţii). Există însă două dificultăţi cu acest procedeu.

Prima dificultate este că sunt permise numai acele configuraţii care corespund la o energie totală a sistemului constantă, specificată. Această restricţie elimină multe configuraţii; $\{N, 0, 0, \ldots\}$ şi $\{N-2, 2, 0, \ldots\}$, de exemplu, au energii diferite şi deci nu pot coexista în acelaşi sistem izolat. Rezultă că, la căutarea configuraţiei cu ponderea cea mai mare, trebuie ca aceasta să verifice condiţia de energie constantă:

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E$$

unde E este energia totală a sistemului.

---

[3] Forma precisă a aproximaţiei este:

$$x! = (2\pi)^{1/2} x^{x+1/2} e^{-x}$$

şi este valabilă pentru x mai mare de 10. Noi avem de-a face cu valori mult mai mari ale lui x şi varianta simplificată din ec. 2 este mai adecvată.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

A doua restricţie se referă la numărul total de molecule prezente, care este de asemenea fixat (la N), pentru că nu se pot varia arbitrar toate populaţiile simultan. Astfel, creşterea cu 1 a populaţiei unei stări impune ca populaţia altei stări să se reducă cu 1. Prin urmare, căutarea valorii maxime a lui W trebuie să satisfacă şi condiţia ca numărul total de molecule să fie constant:

$$\sum_i n_i = N$$

Distribuţia Boltzmann

Vom căuta setul de numere n_0, n_1, ... pentru care W atinge valoarea maximă. În următoarea *Justificare* se va arăta că populaţiile din configuraţia cu ponderea cea mai mare depind de energia stării conform expresiei:

$$\frac{n_i}{N} = e^{\alpha - \beta\varepsilon_i} \qquad (4)$$

unde α şi β sunt constante. Se pune deja în evidenţă dependenţa exponenţială de energie, care este specifică distribuţiei Boltzmann.

JUSTIFICARE

Deşi se caută valoarea maximă a lui W, este echivalent , dar mult mai simplu de a găsi condiţia ca $\ln W$ să fie maxim. Întrucât $\ln W$ depinde de toate valorile lui n_i, când se modifică o configuraţie şi n_i variază de la n_i la $n_i + \mathrm{d}n_i$, atunci funcţia $\ln W$ variază de la $\ln W$ la $\ln W + \mathrm{d}\ln W$, unde:

$$\mathrm{d}\ln W = \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right)\mathrm{d}n_i$$

La maxim, $\mathrm{d}\ln W = 0$. Dar când variază n_i, şi cele două restricţii devin:

$$\sum_i \varepsilon_i \mathrm{d}n_i = 0 \qquad \text{şi} \qquad \sum_i \mathrm{d}n_i = 0$$

Prima condiţie stabileşte că energia totală nu trebuie să varieze, iar a doua că numărul total de molecule nu trebuie să se schimbe. Aceste două restricţii ne împiedică să rezolvăm $\mathrm{d}\ln W = 0$ numai din ecuaţiile $(\partial \ln W/\partial n_i) = 0$ pentru că nu toate mărimile $\mathrm{d}n_i$ sunt independente.

Modul de a lua în considerare restricţiile a fost propus de matematicianul francez Lagrange şi se numeşte **metoda multiplicatorilor nedeterminaţi**. Metoda este descrisă în *Anexa* 14. Tot de ceea ce avem nevoie este regula: *o restricţie trebuie înmulţită cu o constantă şi se adună apoi la ecuaţia de variaţie principală*. Variabilele sunt atunci tratate ca fiind toate independente, iar constantele se evaluează la sfârşitul calculului.

Vom folosi în continuare această metodă. Se înmulţesc cele două restricţii cu constantele $-\beta$ şi, respectiv, α (semnul minus de la $-\beta$ a fost introdus din considerente ce vor fi explicate ulterior) şi se adună apoi la expresia lui $\mathrm{d}\ln W$:

$$\mathrm{d}\ln W = \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right)\mathrm{d}n_i + \alpha\sum_i \mathrm{d}n_i - \beta\sum_i \varepsilon_i \mathrm{d}n_i$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$= \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) + \alpha - \beta\varepsilon_i \right\} \mathrm{d}n_i$$

Toate valorile $\mathrm{d}n_i$ sunt acum tratate ca independente. Deci singurul mod de a satisface $\mathrm{d}\ln W = 0$ este ca, pentru orice i:

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0 \qquad \text{(A)}$$

când n_i au valorile lor cele mai probabile.

Expresia pentru lnW este dată de ec. 3. Derivarea în raport cu n_i conduce la[4]:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = -\ln\left(\frac{n_i}{N} \right)$$

Din ec. A rezultă că:

$$-\ln\left(\frac{n_i}{N} \right) + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0$$

Prin urmare, populaţia cea mai probabilă a stării de energie ε_i este:

$$\frac{n_i}{N} = e^{\alpha - \beta\varepsilon_i}$$

ca în ec. 4.

Ultima etapă este evaluarea constantelor α şi β din ec. 4. Mai întâi notăm că:

---

[4] Demonstraţia este următoarea. Mai întâi, din ec. 3 se poate scrie derivata căutată astfel:

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial (N \ln N)}{\partial n_i} - \sum_j \left(\frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i} \right)$$

şi avem de-a face cu două derivate separat. Derivata termenului $N\ln N$ se obţine astfel:

$$\frac{\partial (N \ln N)}{\partial n_i} = \left(\frac{\partial N}{\partial n_i} \right) \ln N + \frac{\partial N}{\partial n_i} = \ln N + 1$$

pentru că $N = n_1 + n_2 + \ldots$, şi deci derivata sa în funcţie de orice n_i este 1.

Derivata celuilalt termen este:

$$\sum_j \left(\frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i} \right) = \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial n_j}{\partial n_i} \right) \ln n_j + n_j \left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i} \right) \right\} = \sum_j \left(\frac{\partial n_j}{\partial n_i} \right) (\ln n_j + 1) = \ln n_i + 1$$

pentru că

$$\frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i} = \frac{1}{n_j} \frac{\partial n_j}{\partial n_i}$$

În plus, dacă $i \neq j$, n_j este independent de n_i,

$$\frac{\partial n_j}{\partial n_i} = 0$$

Dar dacă $i = j$, atunci

$$\frac{\partial n_j}{\partial n_i} = \frac{\partial n_i}{\partial n_j} = 1$$

Rezultă atunci că:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = -(\ln n_i + 1) + (\ln N + 1) = -\ln\left(\frac{n_i}{N} \right)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$N = \sum_j n_j = N e^{\alpha} \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}$$

(Avem libertatea de a nota stările cu j în loc de i). Pentru că N se simplifică de ambele părţi ale acestei egalităţi, rezultă că:

$$e^{\alpha} = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

Prin urmare, se poate scrie:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}} \tag{5}$$

Această expresie se numeşte **distribuţie Boltzmann** (reamintim că în *Introducere* a fost introdusă fără demonstraţie). Se va confirma imediat că $\beta = 1/kT$, unde T este temperatura termodinamică.

19.2. Funcţia de partiţie moleculară

De acum vom scrie distribuţia Bolzmann în forma:

$$p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \tag{6}$$

unde p_i este o fracţie de molecule în starea i, $p_i = n_i/N$, iar q este **funcţia de partiţie moleculară**:

$$q = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}, \qquad \text{unde} \quad \beta = \frac{1}{kT} \tag{7}$$

Suma din q se exprimă uneori puţin diferit. Se poate întâmpla ca mai multe stări să posede aceeaşi energie şi astfel să aducă aceeaşi contribuţie la sumă. Dacă, de exemplu, g_j stări au aceeaşi energie ε_j (deci nivelul de energie este g_j - degenerat), atunci se poate scrie:

$$q = \sum_{\text{nivele}} g_j e^{-\beta\varepsilon_j} \tag{8}$$

unde suma este acum pe *nivelele* de energie (adică seturi de stări cu aceeaşi energie) şi nu pe *stări* individuale.

Exemplul 19.2. *Scrierea unei funcţii de partiţie*

Să se scrie expresia pentru funcţia de partiţie a unei molecule liniare (de exemplu HCl) tratată ca un rotator rigid.

Metoda. Pentru a folosi ec. 8 trebuie să cunoaştem (a) energiile nivelelor, (b) degenerările, adică numărul de stări care aparţin fiecărui nivel. Ori de câte ori se calculează o funcţie de partiţie, energiile nivelelor se exprimă în raport cu starea de energie minimă, considerată zero. Nivelele de energie ale unui rotator liniar rigid au fost deduse în §16.4.

Rezolvare. Din §16.4, nivelele de energie ale unui rotator liniar sunt: $hcBJ(J+1)$, cu $J = 0, 1, 2, \ldots$. Starea de energie minimă are energie zero şi nu este necesară nici o

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

corecţie la această expresie. Fiecare nivel J constă din $2J+1$ stări degenerate. Prin urmare:

$$q = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

Comentariu. Suma poate fi evaluată numeric introducând valoarea lui B (din spectroscopie sau calcul) şi temperatura. Din motivele explicate în §20.2, această expresie se aplică numai la rotatori liniari nesimetrici (ex. HCl şi nu CO_2; în general la speciile $C_{\infty v}$ şi nu $D_{\infty h}$).

Exerciţiul E19.2. Să se scrie funcţia de partiţie pentru un sistem cu două nivele, starea inferioară (cu energia 0) fiind nedegenerată, iar starea superioară (cu energia ε) dublu degenerată. [$q = 1 + 2e^{-\beta\varepsilon}$]

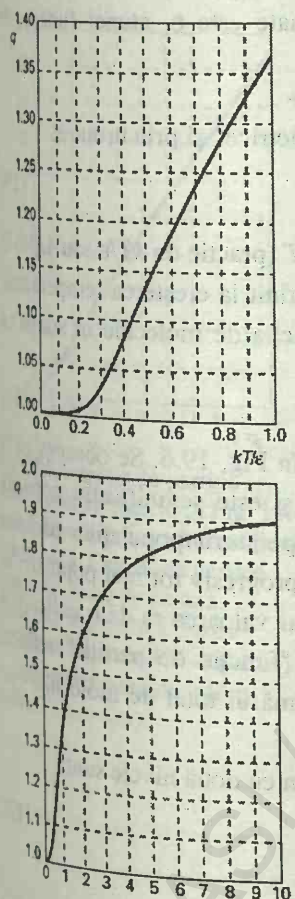


Fig. 19.3. Funcţia de partiţie pentru un sistem cu două nivele în funcţie de temperatură. Cele două grafice diferă prin scara de pe axa temperaturii pentru a arăta apropierea de 1 când $T \to 0$ (sus) şi apropierea lentă de 2 când $T \to \infty$ (jos).

Interpretarea funcţiei de partiţie

Semnificaţia unei funcţii de partiţie se poate obţine prin analiza dependenţei sale de temperatură. La T aproape de zero, parametrul $\beta = 1/kT$ se apropie de infinit. Atunci toţi termenii din suma care defineşte pe q, cu excepţia unuia, sunt zero, pentru că sunt de forma e^{-x}, cu $x \to \infty$. Excepţia este termenul cu $\varepsilon_0 \equiv 0$ (sau g_0 termeni de energie zero, dacă starea fundamentală este g_0–degenerată), pentru că atunci $\varepsilon_0/kT \equiv 0$, la orice temperatură, inclusiv zero. Există un singur termen rămas la $T = 0$ şi valoarea sa este g_0, deci:

când $T \to 0$, $\quad q \to g_0$

Adică, la $T = 0$, funcţia de partiţie este egală cu degenerarea stării fundamentale.

La cealaltă extremă, considerăm cazul când T este atât de mare încât pentru orice termen din sumă, $\varepsilon_j/kT \approx 0$. Întrucât $e^{-x} = 1$ când $x = 0$, fiecare termen din sumă contribuie acum cu 1. Rezultă că suma este egală cu numărul de stări moleculare, care în general este infinit:

când $T \to \infty$, $\quad q \to \infty$

În unele cazuri idealizate, molecula poate avea doar un număr finit de stări; atunci limita superioară a lui q este egală cu numărul de stări. De exemplu, dacă se consideră numai nivelele de energie de spin ale unui radical într-un câmp magnetic, atunci ar exista numai două stări ($m_s = \pm 1/2$). Funcţia de partiţie pentru un astfel de sistem se poate deci aştepta să crească spre 2, când T creşte la infinit. În particular, din ec. 7 rezultă că funcţia de partiţie pentru un sistem cu o stare de energie zero şi altă stare de energie ε este:

$$q = 1 + e^{-\beta\varepsilon} \qquad (9)$$

Această funcţie este reprezentată în Fig. 19.3 în funcţie de T (şi anume de kT/ε, care este egal cu $1/\beta\varepsilon$); se observă că într-adevăr ea creşte de la 1 la 2 la creşterea temperaturii.

Se constată că *funcţia de partiţie moleculară dă o indicaţie asupra numărului mediu de stări accesibile termic unei molecule la temperatura*

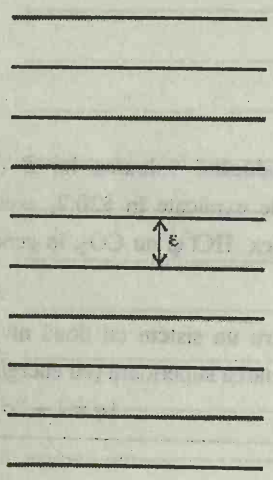


Fig. 19.4. Scara infinită de nivele de energie echidistante, folosită pentru calculul funcţiei de partiţie. Un oscilator armonic are acelaşi spectru de nivele.

sistemului. La $T = 0$, este accesibil numai nivelul fundamental şi $q = g_0$. La temperaturi foarte ridicate, sunt accesibile practic toate stările şi q este relativ mare. Calculul cu cele două nivele ilustrat în Fig. 19.3 arată că "temperatură înaltă" înseamnă $kT >> \varepsilon$, iar q are o valoare mare; o "temperatură scăzută" înseamnă $kT << \varepsilon$ şi atunci q se apropie de valoarea sa minimă (g_0).

Funcţia de partiţie pentru o scară uniformă de nivele de energie

Considerăm o moleculă cu un număr infinit de nivele de energie echidistante, nedegenerate (Fig. 19.4). Aceste nivele pot fi imaginate ca nivelele de energie de vibraţie ale unei molecule diatomice, în aproximaţia armonică. Este de aşteptat ca funcţia de partiţie să crească de la 1 pentru $T=0$ şi să tindă la infinit pentru $T \to \infty$. Această previziune poate fi confirmată observând că, dacă distanţa nivelelor învecinate este ε, atunci funcţia de partiţie este:

$$q = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + \ldots = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + (e^{-\beta\varepsilon})^2 + \ldots$$

Această expresie are forma unei progresii geometrice[5] şi prin urmare:

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \qquad (10)$$

Ecuaţia 10 este reprezentată în funcţie de T (practic de kT/ε sau $1/\beta\varepsilon$) în Fig. 19.5: se observă că ea creşte de la 1 la infinit la creşterea temperaturii, aşa cum s-a anticipat. Din ec. 6 rezultă că fracţia de molecule în starea cu energie ε_i este:

$$p_i = (1 - e^{-\beta\varepsilon}) e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (11)$$

Variaţia lui p_i cu temperatura este redată în Fig. 19.6. Se observă că la temperaturi foarte scăzute q se apropie de 1 şi este semnificativ populată numai starea fundamentală. La creşterea temperaturii populaţiile părăsesc starea cea mai joasă şi stările superioare devin progresiv tot mai populate. În acelaşi timp funcţia de partiţie creşte peste 1, iar valoarea sa dă o indicaţie a domeniului de stări populate. Denumirea de "funcţie de partiţie" reflectă sensul în care q măsoară cum se distribuie numărul total de molecule - pe porţiuni - pe stările disponibile.

Expresiile corespunzătoare pentru un sistem cu două nivele sunt:

$$p_0 = \frac{1}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \qquad p_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \qquad (12)$$

---

[5] Suma unei serii infinite

$$S = 1 + x + x^2 + \ldots$$

se obţine înmulţind ambele părţi cu x:

$$xS = x + x^2 + x^3 + \ldots = S - 1$$

Această relaţie se rearanjează la:

$$S = \frac{1}{1 - x}$$

BCU IAŞI / CENTRU DE LIBRARY

Aceste funcţii sunt reprezentate în funcţie de temperatură (de fapt, de kT/ε sau $1/\beta\varepsilon$) în Fig. 19.7. Se observă că populaţiile tind spre egalitate (p_0=0,5, p_1 = 0,5) când $T \to \infty$. O eroare frecventă este să se presupună că toate moleculele din sistem se vor situa în starea de energie superioară când $T \to \infty$; din ecuaţia 12 se vede însă că, pentru $T \to \infty$, populaţiile devin egale. Aceeaşi concluzie este valabilă şi pentru sisteme cu mai multe nivele: când $T \to \infty$, *toate stările sunt egal populate.*

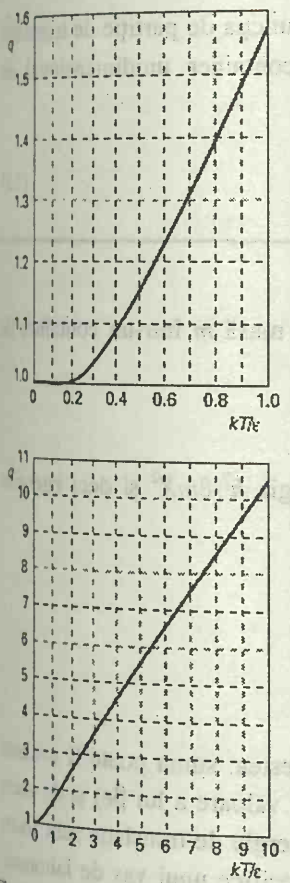


Fig. 19.5. Funcţia de partiţie pentru sistemul indicat în Fig. 19.4 (un oscilator armonic) în funcţie de temperatură. Cele două grafice diferă prin scara de pe axa temperaturii, pentru a ilustra apropierea de 1 când $T \to 0$ (sus) şi apropierea liniară de infinit, pentru $T \to \infty$ (jos).

Exemplul 19.3. *Folosirea funcţiei de partiţie pentru calculul unei populaţii*

Să se calculeze proporţia de molecule de I_2 în starea lor fundamentală precum şi în prima şi a doua stare excitată vibraţional la 25°C. Numărul de undă de vibraţie este 214,6 cm^{-1}.

Metoda. Nivelele de energie de vibraţie sunt echidistante (în aproximaţia armonică, §16.8), astfel că funcţia de partiţie este dată de ec. 10, iar fracţia de populaţii este dată de ec. 11. Pentru a folosi ultima ecuaţie, se identifică indicele i cu numărul cuantic υ şi se calculează p_υ pentru υ = 0, 1 şi 2. În astfel de calcule este utilă mărimea:

$$\text{la 298,15 K,} \qquad \frac{kT}{hc} = 207{,}223\ \text{cm}^{-1}$$

Rezolvare. Mai întâi notăm că:

$$\beta\varepsilon = \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = \frac{214{,}6\ \text{cm}^{-1}}{207{,}223\ \text{cm}^{-1}} = 1{,}036$$

Din ec. 11 rezultă atunci că populaţiile sunt:

$$p_\upsilon = (1 - e^{-\beta\varepsilon})e^{-\upsilon\beta\varepsilon} = 0{,}645e^{-1.036\upsilon}$$

Prin urmare, p_0 = 0,645, p_1 = 0,229, p_2 = 0,081.

Comentariu. Legătura I–I nu este rigidă şi atomii sunt grei: ca urmare, separările de energie de vibraţie sunt mici şi la temperatura camerei doar câteva nivele de vibraţie sunt populate semnificativ. Valoarea funcţiei de partiţie, q = 1,55, reflectă această răspândire mică, dar semnificativă a populaţiilor.

Exerciţiul E19.3. La ce temperatură nivelul cu υ = 1 va avea (a) populaţia egală cu jumătate din populaţia stării fundamentale, (b) aceeaşi populaţie ca în starea fundamentală? [(a) 445 K, (b) infinit]

Funcţia de partiţie de translaţie

Un al doilea exemplu de calcul al lui q este pentru o moleculă de masă m, care se deplasează liber într-un container de volum V. Calculul se va face în două etape. Mai întâi, se evaluează funcţia de partiţie pentru o particulă

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

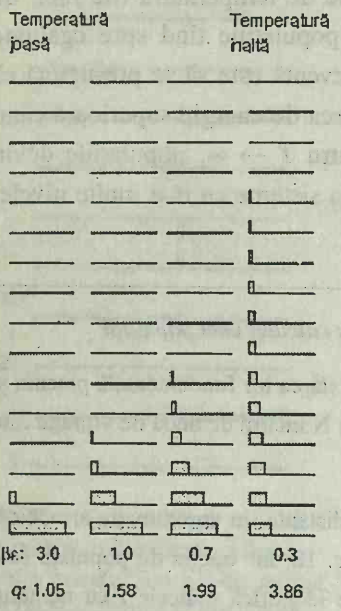


Fig. 19.6. Populaţiile nivelelor de energie ale sistemului prezentat în Fig. 19.4 la temperaturi diferite şi valorile corespunzătoare ale funcţiei de partiţie, calculate folosind ec. 10. Notăm că $\beta = 1/kT$.

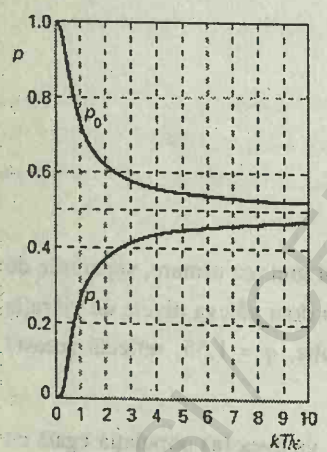


Fig. 19.7. Fracţia populaţiilor celor două stări ale unui sistem cu două nivele în funcţie de temperatură. Se constată că, pe măsură ce temperatura tinde spre infinit, populaţiile celor două stări devin egale (iar fracţiile ambelor se apropie de 0,5).

liberă să se deplaseze numai în direcţia x. Se va extinde apoi rezultatul la o particulă liberă să se deplaseze în trei dimensiuni.

În *Justificarea* de mai jos se confirmă că funcţia de partiţie de translaţie a unei particule în mişcare liberă într-un container unidimensional de lungime X este:

$$q_x = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{\frac{1}{2}} X \qquad (13)$$

JUSTIFICARE

Nivelele de energie ale unei molecule de masă m într-un container de lungime X sunt date de ec. 12.3, cu $L = X$:

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mX^2}, \text{ cu} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Nivelul cel mai coborât ($n = 1$) are energia $h^2/8mX^2$ şi deci energiile raportate la acest nivel sunt:

$$\varepsilon_n = (n^2 - 1)\varepsilon, \quad \text{unde} \quad \varepsilon = \frac{h^2}{8mX^2}$$

Prin urmare, suma se evaluează la:

$$q_x = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\varepsilon}$$

Această expresie este exactă. Cu toate acestea, suma poate fi evaluată explicit (altfel decât numeric pentru o anumită valoare a lui $\beta\varepsilon$) şi de aceea trebuie să facem o aproximaţie. Nivelele de energie de translaţie sunt foarte apropiate într-un container de dimensiunile specifice unui vas de laborator; prin urmare, suma se poate aproxima printr-o integrală:

$$q_x = \int_1^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\varepsilon} dn$$

Extinderea limitei inferioare la $n = 0$ şi înlocuirea lui $n^2 - 1$ cu n^2 aduce integrala la o formă standard. Efectuând substituţia $x^2 = n^2\beta\varepsilon$, ceea ce implică $dn = dx/(\beta\varepsilon)^{1/2}$ se obţine:

$$q_x = \left(\frac{1}{\beta\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \left(\frac{1}{\beta\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2} = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{\frac{1}{2}} X$$

Se trece acum la calculul în trei dimensiuni. Fie Y lungimea containerului în direcţia y şi Z în direcţia z, cu $XYZ = V$, volumul containerului. Energia totală a moleculei ε_i este suma energiilor sale de translaţie în toate cele trei direcţii:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{n_1}^{(X)} + \varepsilon_{n_2}^{(Y)} + \varepsilon_{n_3}^{(Z)}$$

unde n_1, n_2 şi n_3 sunt numerele cuantice pentru mişcarea în direcţiile x, y şi respectiv z. Prin urmare, cum $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$, funcţia de partiţie se factorizează astfel:

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

$$q = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_{n_1}^{(X)} - \beta\varepsilon_{n_2}^{(Y)} - \beta\varepsilon_{n_3}^{(Z)}} = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_{n_1}^{(X)}} e^{-\beta\varepsilon_{n_2}^{(Y)}} e^{-\beta\varepsilon_{n_3}^{(Z)}} =$$

$$= \left(\sum_{n_1} e^{-\beta\varepsilon_{n_1}^{(X)}}\right)\left(\sum_{n_2} e^{-\beta\varepsilon_{n_2}^{(Y)}}\right)\left(\sum_{n_3} e^{-\beta\varepsilon_{n_3}^{(Z)}}\right) = q_x q_y q_z$$

În general, dacă energia este o *sumă* de contribuţii independente, atunci funcţia de partiţie este *produsul* funcţiilor de partiţie pentru fiecare mod de mişcare.

Ecuaţia 13 dă funcţia de partiţie pentru mişcarea de translaţie în direcţia x. Singura schimbare pentru celelalte două funcţii constă în înlocuirea lungimii X cu lungimile Y sau Z. Prin urmare, funcţia de partiţie pentru mişcarea în trei dimensiuni este:

$$q = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} XYZ$$

Produsul lungimilor XYZ este volumul containerului V şi deci se poate scrie:

$$q = \frac{V}{\Lambda^3}, \text{ unde } \Lambda = h\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{14}$$

Mărimea Λ are dimensiuni de lungime şi se numeşte **lungimea de undă termică** a moleculei.

Exemplul 19.4. *Calcularea unei funcţii de partiţie de translaţie*

Să se calculeze funcţia de partiţie a unei molecule de H_2 care se află într-un vas de 100 cm^3 la 25°C.

Metoda. Întrucât funcţia de partiţie este o măsură a numărului de stări accesibile termic, iar numere mari de stări de translaţie sunt accesibile chiar la temperaturi scăzute, este de aşteptat ca q să fie foarte mare. Pentru a găsi valoarea sa, se substituie constantele fundamentale şi datele în ec. 14, în forma obţinută scriind $\beta = 1/kT$:

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m\, kT)^{\frac{1}{2}}}$$

Rezolvare. Se foloseşte $kT = 4{,}116\times10^{-24}$ J şi $m = 2{,}016$ u; atunci lungimea de undă termică a H_2 este:

$$\Lambda = \frac{6{,}626\times10^{-34}\ \text{Js}}{\{2\pi\times(2{,}016\times1{,}6605\times10^{-27}\ \text{kg})\times(4{,}116\times10^{-21}\ \text{J})\}^{\frac{1}{2}}} = 7{,}12\times10^{-11}\ \text{m}$$

Prin urmare:

$$q = \frac{1{,}00\times10^{-4}\ \text{m}^3}{(7{,}12\times10^{-11}\ \text{m})^3} = 2{,}77\times10^{26}$$

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Comentariu. Se constată că cca. 10^{26} stări cuantice sunt accesibile termic, chiar la temperatura camerei pentru această moleculă uşoară. În general, sunt ocupate multe stări dacă lungimea de undă termică (în acest caz egală cu 71,2 pm) este mică în comparaţie cu dimensiunile liniare ale containerului.

Exerciţiul E19.4. Să se calculeze funcţia de partiţie de translaţie pentru molecula de D_2 în aceleaşi condiţii. [$q = 7{,}9\times10^{26}$, de $2^{3/2}$ ori mai mare]

ENERGIA INTERNĂ ŞI ENTROPIA

Importanţa funcţiei de partiţie moleculare este că ea conţine toate informaţiile necesare pentru a calcula proprietăţile termodinamice ale unui sistem de molecule independente la echilibru termic.

19.3. Energia internă

Vom scoate în evidenţă importanţa lui q arătând că poate fi folosită pentru deducerea energiei interne a sistemului.

Relaţia dintre U şi q

Energia totală a sistemului este:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{15}$$

Întrucât configuraţia cea mai probabilă este puternic dominantă, se poate folosi expresia lui Boltzmann pentru populaţii şi se scrie:

$$E = \frac{N}{q}\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Această expresie poate fi adusă la o formă ce cuprinde numai q. Pentru aceasta se observă că:

$$\frac{d}{d\beta}e^{-\beta\varepsilon_i} = -\varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i} \tag{16}$$

Rezultă că se poate scrie:

$$E = -\frac{N}{q}\sum_i \frac{d}{d\beta}e^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{N}{q}\frac{d}{d\beta}\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{N}{q}\frac{dq}{d\beta} \tag{17}$$

Ca un exemplu de aplicare a acestei ecuaţii se poate folosi funcţia de partiţie cu două nivele din ec. 9, $q = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$, pentru a deduce energia a N sisteme cu două nivele:

$$E = -\left(\frac{N}{1+e^{-\beta\varepsilon}}\right)\frac{d}{d\beta}(1+e^{-\beta\varepsilon}) = \frac{N\varepsilon\, e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$$

Această expresie se poate scrie mai clar:

$$E = \frac{N\varepsilon}{1+e^{\beta\varepsilon}} \tag{18}$$

şi este reprezentată în Fig. 19.8. Se observă că energia este zero la $T = 0$, când este ocupată numai starea inferioară (la energia zero) şi creşte la $\frac{1}{2}N\varepsilon$ când T tinde către infinit, când cele două nivele sunt egal populate.

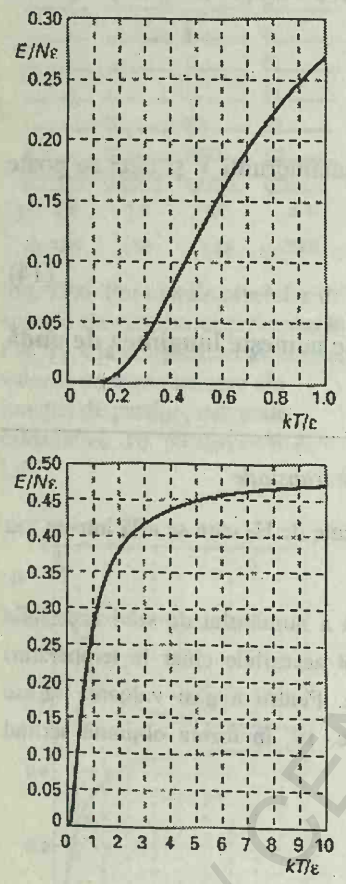


Fig. 19.8. Energia totală a unui sistem cu două nivele (exprimată ca multiplu de $N\varepsilon$) ca funcţie de temperatură, pe două scări de temperatură. Graficul de sus arată creşterea de la energia zero la temperaturi scăzute; panta graficului la $T = 0$ este 0 (adică, la $T = 0$ capacitatea calorică este zero). Graficul de jos arată creşterea la 0,5 când $T \to \infty$, adică cele două stări devin egal populate (vezi Fig. 19.7).

Din ec. 17 se remarcă mai multe aspecte. Întrucât $\varepsilon_0 = 0$ (reamintim că se măsoară toate energiile de pe nivelele cele mai joase disponibile), E ar trebui să fie interpretat ca valoarea energiei interne faţă de valoarea sa de la $T = 0$. Prin urmare, pentru a obţine energia internă convenţională U, trebuie să adunăm energia internă la $T = 0$:

$$U = U(0) + E \tag{19}$$

Apoi, pentru că funcţia de undă poate depinde şi de alte variabile decât temperatura (de exemplu, volumul), derivata în raport cu β din ec. 17 este de fapt o derivată *parţială*, la celelalte variabile menţinute constante. Expresia completă corelează funcţia de partiţie moleculară cu energia internă termodinamică a unui sistem de molecule independente astfel:

$$U = U(0) - \frac{N}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V \tag{20a}$$

O formă echivalentă se obţine notând că $dx/x = d \ln x$:

$$U = U(0) - N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V \tag{20b}$$

Aceste două ecuaţii confirmă faptul că pentru a calcula energia internă trebuie cunoscută numai funcţia de partiţie (ca o funcţie de temperatură). Mai târziu se va arăta că *toate* funcţiile termodinamice pot fi calculate dacă se cunoaşte q ca o funcţie de temperatură şi volumul sistemului. În acest sens, q are în termodinamica statistică un rol foarte asemănător cu acela jucat de funcţia de undă în mecanica cuantică; q este un fel de funcţie de undă termică.

Relaţia $\beta = 1/kT$

Se va arăta acum că parametrul β, care s-a anticipat că este egal cu $1/kT$, are într-adevăr această valoare. Pentru aceasta vom compara expresia echipartiţiei pentru energia internă a unui gaz perfect, care din *Introducere* se ştie că este:

$$U = U(0) + \tfrac{3}{2}nRT \tag{21a}$$

cu valoarea calculată din funcţia de partiţie a translaţiei, care este:

$$U = U(0) + \frac{3N}{2\beta} \tag{21b}$$

JUSTIFICARE

Pentru a folosi ec. 20 se introduce funcţia de partiţie din ec. 14:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V = \frac{d}{d\beta}\frac{V}{\Lambda^3} = V\frac{d}{d\beta}\frac{1}{\Lambda^3} = -3\frac{V}{\Lambda^4}\frac{d\Lambda}{d\beta}$$

Din formula lui Λ din ec. 14 notăm că:

$$\frac{d\Lambda}{d\beta} = \frac{d}{d\beta}\left(\frac{h\beta^{\frac{1}{2}}}{(2\pi m)^{\frac{1}{2}}}\right) = \frac{1}{2\beta^{\frac{1}{2}}} \times \frac{h}{(2\pi m)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\Lambda}{2\beta}$$

şi se obţine:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V = -\frac{3V}{2\beta\Lambda^3}$$

Atunci, din ec. 20a rezultă:

$$U = U(0) - N \times \frac{\Lambda^3}{V} \times \left(-\frac{3V}{2\beta\Lambda^3}\right) = U(0) + \frac{3N}{2\beta}$$

Din ecuaţiile 21a şi 21b rezultă că:

$$\beta = \frac{N}{nRT} = \frac{nN_A}{nN_A kT} = \frac{1}{kT}$$

ceea ce era de demonstrat. (S-a folosit $N = nN_A$, unde n este cantitatea de molecule de gaz, N_A este numărul lui Avogadro şi $R = N_A k$).

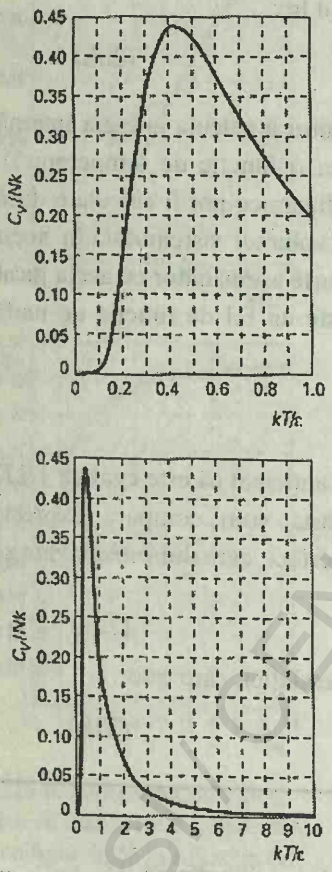


Fig. 19.9. Capacitatea calorică a unui sistem cu două nivele, exprimată ca un multiplu de Nk. Graficul de sus arată apropierea de zero atunci când $T \to 0$. Capacitatea calorică este zero când $T = 0$. Graficul de jos arată cum capacitatea calorică trece printr-un maxim şi apoi scade la zero când $T \to \infty$.

Exemplul 19.5. *Calculul capacităţii calorice din funcţia de partiţie*

Să se calculeze capacitatea calorică la volum constant a unui gaz monoatomic.

Metoda. Răspunsul depinde de posibilitatea de a corela proprietatea cerută (capacitatea calorică, C_V) cu funcţia de partiţie. Pentru aceasta se foloseşte definiţia capacităţii calorice în funcţie de energia internă şi apoi se exprimă aceasta prin funcţia de partiţie folosind ec. 21.

Rezolvare. Definiţia capacităţii calorice la volum constant este:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Prin urmare, cum:

$$U = U(0) + \frac{3N}{2\beta} = U(0) + \frac{3}{2}nRT$$

rezultă că:

$$C_V = \frac{3}{2}nR$$

Capacitatea calorică molară este deci egală cu $\frac{3}{2}R$, care are valoarea de 12,5 JK^{-1} mol^{-1}.

Comentariu. Această valoare este în foarte bună concordanţă cu datele experimentale pentru gazele monoatomice la presiuni normale. În molecule mai complexe contribuie şi alte moduri de mişcare (§20.4). În calcule similare, ca şi în exerciţul care urmează, derivarea în raport cu T este de multe ori mai convenabil să fie tratată prin derivare în raport cu β folosind:

$$\frac{d}{dT} = \frac{d\beta}{dT} \times \frac{d}{d\beta} = -\frac{1}{kT^2}\frac{d}{d\beta}$$

Exerciţiul E19.5. Să se calculeze şi să se reprezinte capacitatea calorică a N sisteme cu două nivele. [$C = Nk(\beta\varepsilon)^2 e^{\beta\varepsilon}/(1+e^{\beta\varepsilon})^2$, vezi Fig. 19.9]

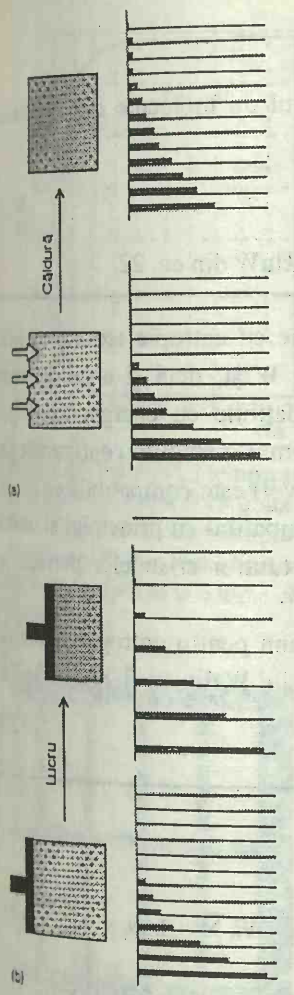


Fig. 19.10. (a) La încălzirea unui sistem, nivelele de energie sunt neschimbate, dar populaţiile lor sunt modificate. (b) Dacă se efectuează lucru asupra unui sistem se modifică şi nivelele de energie. În acest caz, ele sunt nivelele de energie ale particulei într-o cutie unidimensională din capitolul 12: nivelele depind de dimensiunea containerului şi se depărtează pe măsură ce lungimea sa scade.

19.4. Calculul statistic al entropiei

Dacă este adevărat că funcţia de partiţie conţine toate informaţiile termodinamice, atunci poate fi folosită pentru calculul entropiei, aşa cum s-a procedat la energia internă. Întrucât se ştie (§4.2) că entropia se corelează cu disiparea de energie şi că funcţia de partiţie este o măsură a numărului de stări accesibile termic, este evident că cele două mărimi sunt într-adevăr corelate.

Relaţia dintre entropie şi funcţia de partiţie va fi dedusă în două etape. Mai întâi vom justifica una din cele mai celebre ecuaţii din termodinamica statistică, şi anume - **formula lui Boltzmann** pentru entropie:

$$S = k\ln W \qquad (22)$$

În această expresie W este ponderea configuraţiei celei mai probabile a sistemului. În următoarea etapă se va exprima W prin funcţia de partiţie.

JUSTIFICARE

Justificarea ec. 22 începe prin constatarea că o variaţie a energiei interne:

$$U = U(0) + \sum_i n_i\varepsilon_i$$

poate proveni fie dintr-o modificare a nivelelor de energie ale unui sistem (când ε_i variază la $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$), fie dintr-o modificare a populaţiilor (când n_i variază la $n_i + dn_i$). Prin urmare, variaţia cea mai generală este:

$$dU = dU(0) + \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

Întrucât nivelele de energie nu variază prin încălzirea unui sistem la volum constant (Fig. 19.10), în absenţa tuturor variaţiilor, cu excepţia încălzirii:

$$dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

Din termodinamică (în particular, din ec. 5.1) se ştie că în aceleaşi condiţii:

$$dU = dq_{rev} = TdS$$

Prin urmare:

$$dS = \frac{dU}{T} = k\beta\sum_i \varepsilon_i dn_i$$

Se ştie de asemenea că variaţia configuraţiei celei mai probabile (singura de care trebuie să ţinem seama) este:

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0$$

(Această expresie este ec. A din *Justificarea* ce urmează după ec. 4). După rearanjarea acestei expresii în:

$$\beta\varepsilon_i = \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) + \alpha$$

se găseşte că:

$$dS = k\sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) dn_i + k\alpha \sum_i dn_i$$

Dar suma peste dn_i este zero întrucât numărul de molecule este constant. Rămâne deci:

$$dS = k\sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) dn_i = k(d \ln W)$$

Această relaţie sugerează evident definiţia $S = k \ln W$ din ec. 22.

Entropia din statistică se comportă identic cu entropia termodinamică. Astfel, la scăderea temperaturii, valoarea lui W şi, deci şi a lui S, scade pentru că mai puţine configuraţii sunt compatibile cu energia totală. La limita $T \to 0$, $W = 1$ şi $\ln W = 0$, pentru că numai o singură configuraţie (în care fiecare moleculă ocupă cel mai coborât nivel) este compatibilă cu $E = 0$. Rezultă că $S \to 0$ când $T \to 0$, ceea ce este compatibil cu principiul al treilea al termodinamicii, conform căruia entropiile tuturor cristalelor perfecte se apropie de aceeaşi valoare la $T \to 0$ (§4.5).

În final, se corelează formula lui Boltzmann pentru entropie de funcţia de partiţie. Pentru aceasta se foloseşte expresia lui W din ec. 3, conducând la:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk \ln q \qquad (23)$$

JUSTIFICARE

Iniţial se scrie:

$$S = k\sum_i (n_i \ln N - n_i \ln n_i) = -k\sum_i n_i \ln\left(\frac{n_i}{N}\right) = -Nk\sum_i p_i \ln p_i \qquad (B)$$

unde $p_i = n_i/N$ este fracţia de molecule în starea i. Din ec. 6 rezultă că:

$$\ln p_i = -\beta\varepsilon_i - \ln q$$

şi deci că:

$$S = -Nk\left(-\beta\sum_i p_i\varepsilon_i - \sum_i p_i \ln q\right) = k\beta\{U - U(0)\} + Nk \ln q$$

S-a folosit faptul că suma p_i este egală cu 1, iar suma pe $Np_i\varepsilon_i$ este egală cu $U - U(0)$. S-a stabilit deja că $\beta = 1/kT$, de unde rezultă imediat ec. 23.

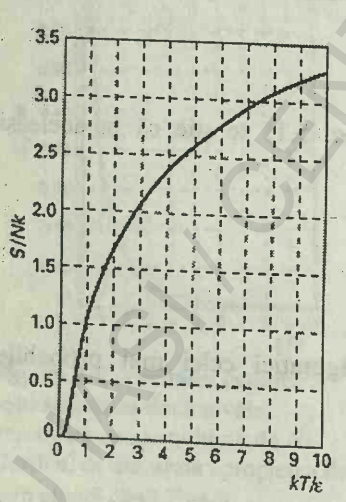


Fig. 19.11. Variaţia cu temperatura a entropiei sistemului prezentată în Fig. 19.4 (exprimată aici ca un multiplu de Nk). Entropia tinde spre zero când $T \to 0$ şi creşte nelimitat când $T \to \infty$.

Exerciţiul 19.6. *Calculul entropiei unei colecţii de oscilatori*

Să se calculeze entropia unei colecţii de N oscilatori armonici independenţi şi să se evalueze folosind datele de vibraţie pentru I_2 la 25°C (exemplul 19.3).

Metoda. Pentru folosirea ec. 23 avem nevoie de funcţia de partiţie pentru o moleculă cu nivele de energie de vibraţie echidistante. Această funcţie de partiţie este dată în ec. 10. Având la dispoziţie funcţia de partiţie, se poate găsi energia internă prin derivare (ca în ec. 20) şi se combină apoi cele două expresii pentru a da S.

Rezolvare. Funcţia de partiţie moleculară dată de ec. 10 este:

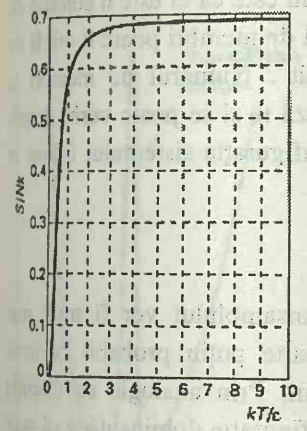


Fig. 19.12. Variaţia cu temperatura a entropiei unui sistem cu două nivele (exprimat ca un multiplu de Nk). Pentru $T \to \infty$, cele două stări devin egal populate şi S tinde către $Nk\ln 2$.

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}$$

Energia internă se obţine folosind ec. 20a:

$$U - U(0) = -\frac{N}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V = \frac{N\varepsilon\, e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{N\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

Entropia este atunci:

$$S = Nk\left\{\frac{\beta\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon})\right\}$$

Această funcţie este reprezentată în Fig. 19.11. Pentru I_2 la 25°C, $\beta\varepsilon = 1{,}036$ (exemplul 19.3) şi deci $S_m = 8{,}38\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$.

Comentariu. În §20.2 se va arăta că entropia totală a unei molecule poate fi atribuită la diferite moduri de mişcare, iar valoarea calculată aici va corespunde contribuţiei provenite de la vibraţiile moleculei de I_2.

Exerciţiul E19.6. Să se evalueze entropia molară a N sisteme cu două nivele şi să se reprezinte expresia rezultată. Care este entropia dacă cele două stări sunt la fel accesibile termic?

[$S/Nk = \beta\varepsilon/(1 + e^{\beta\varepsilon}) + \ln(1 + e^{-\beta\varepsilon})$; vezi Fig. 19.12; $S = Nk\ln 2$]

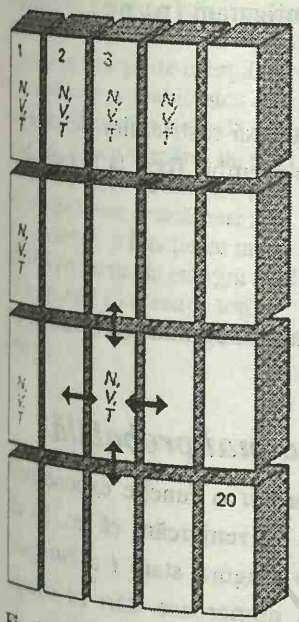


Fig. 19.13. Reprezentarea unui ansamblu canonic, în acest caz pentru N = 20. Replicile individuale ale sistemului real au toate aceeaşi compoziţie şi volum. Toate sunt în echilibru termic şi deci au aceeaşi temperatură. Se poate transfera energie între ele sub formă de căldură şi deci nu au toate aceeaşi energie. Energia totală (E) a tuturor celor 20 de sisteme este constantă, întrucât întregul ansamblu este izolat.

FUNCŢIA DE PARTIŢIE CANONICĂ

În această secţiune se vor generaliza concluziile obţinute pentru a include şi sisteme compuse din molecule care interacţionează precum şi molecule libere să-şi schimbe poziţiile între ele.

19.5. Ansamblul canonic

Pentru tratarea sistemelor de particule care interacţionează este necesar un nou concept extrem de important: **ansamblul**. Termenul are la bază sensul său normal de "colecţie", dar, ca mulţi alţi termeni ştiinţifici, el s-a adâncit şi rafinat într-o semnificaţie precisă.

Conceptul de ansamblu

Pentru a defini un ansamblu se ia un sistem închis de volum, compoziţie şi temperatură specificate şi considerăm că se repetă de **N** ori (Fig. 19.13). Toate aceste sisteme închise identice sunt privite ca fiind în contact termic unul cu celălalt şi deci ele pot schimba energie între ele. Energia totală a tuturor sistemelor este **E** şi, întrucât ele se află în echilibru termic, toate au aceeaşi temperatură T. Această colecţie imaginară de copii (replici) ale sistemului real se numeşte **ansamblu canonic**[6].

[6] Cuvântul "canon" însemnă "conform legii". Există alte două ansamble importante. În *ansamblul microcanonic* condiţia de temperatură constantă este înlocuită cu restricţia ca toate

O caracteristică importantă a unui ansamblu este că el este o colecţie de replici *imaginare* ale sistemului şi deci numărul de membri poate fi oricât de mare; în unele cazuri **N** poate deveni infinit[7]. Numărul de membri ai ansamblului într-o stare cu energie E_i se notează $\mathbf{n}_i$ şi se poate vorbi despre configuraţia ansamblului (prin analogie cu configuraţia sistemului folosit în §19.1) şi ponderea sa, **W**.

Configuraţii dominante

Ca şi în §19.1, unele configuraţii ale ansamblului vor fi mult mai probabile decât altele. De exemplu, este foarte puţin probabil ca toată energia să se acumuleze într-un singur sistem. Prin analogie cu discuţia anterioară, se poate anticipa că va exista o configuraţie dominantă şi că vom putea evalua proprietăţile termodinamice, luând media pe ansamblu, folosind acea unică, cea mai probabilă configuraţie. La limita termodinamică de $\mathbf{N} \to \infty$, această configuraţie dominantă este într-adevăr cea mai probabilă şi domină practic total proprietăţile sistemului.

Tratarea cantitativă urmează raţionamentul din §19.1, cu deosebirea că N şi n_i se înlocuiesc cu **N** şi $\mathbf{n}_i$. Ponderea unei configuraţii $\{\mathbf{n}_0, \mathbf{n}_1, ...\}$ este:

$$\mathbf{W} = \frac{\mathbf{N}!}{\mathbf{n}_0!\mathbf{n}_1!...}$$

Configuraţia cu ponderea cea mai mare, supusă restricţiilor de energie totală constantă a ansamblului şi număr total de membri fixat la **N** este dată de **distribuţia canonică**:

$$\frac{\mathbf{n}_i}{\mathbf{N}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}, \qquad \text{unde} \quad Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{24}$$

Mărimea Q, care este o funcţie de temperatură, se numeşte **funcţia de partiţie canonică**.

Fluctuaţii de la distribuţia cea mai probabilă

Forma distribuţiei canonice este doar *aparent* o funcţie exponenţială descrescătoare de energia sistemului. Trebuie să remarcăm că ec. 24 dă probabilitatea de existenţă a membrilor într-o singură stare *i* a *întregului sistem* de energie E_i. De fapt ar putea exista numeroase stări cu energii

---

sistemele să posede exact aceeaşi energie: fiecare sistem este izolat individual. În *ansamblul macrocanonic* volumul şi temperatura fiecărui sistem sunt aceleaşi, dar sistemele sunt deschise. Aceasta înseamnă că materia poate fi transferată între sisteme; compoziţia fiecărui poate fluctua, dar acum potenţialul chimic este acelaşi în fiecare sistem. Putem rezuma aceste ansamble astfel:

Microcanonic: aceleaşi N, V, E

Canonic: aceleaşi N, V, T

Macrocanonic: aceleaşi μ, V, T

[7] Subliniem că **N** nu are legătură cu N, numărul de molecule din sistemul real; **N** este numărul de replici *imaginare* ale acestui sistem.

BCU IAŞI / CENTRU VECHI

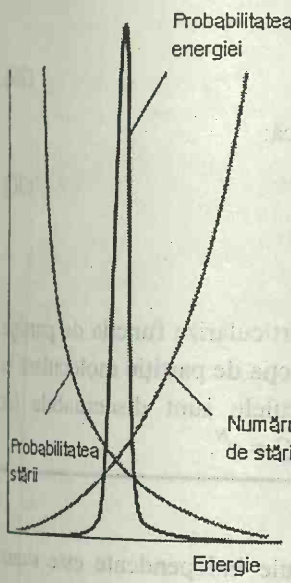


Fig. 19.14. Pentru a construi forma distribuţiei membrilor ansamblului canonic în funcţie de energiile lor, se înmulţeşte probabilitatea ca oricare să fie într-o stare de energie dată, ec. 27, cu numărul de stări corespunzătoare acelei energii (o funcţie brusc crescătoare). Produsul este o funcţie cu un maxim pronunţat la energia medie, ceea ce arată că aproape toţi membrii ansamblului au acea energie.

aproape identice. De exemplu, într-un gaz identitatea moleculelor ce se deplasează lent, sau rapid se poate schimba, fără să afecteze în mod necesar energia totală. **Densitatea stărilor**, adică numărul de stări pe unitatea de domeniu de energie este o funcţie puternic crescătoare cu energia. Rezultă că probabilitatea ca un membru al ansamblului să posede o anumită energie (ceea ce diferă de a fi într-o stare specificată) este dată de ec. 24, o funcţie puternic descrescătoare, înmulţită cu o funcţie puternic crescătoare (Fig. 19.14). Prin urmare, distribuţia totală este o funcţie cu maxim ascuţit la o anumită energie. Se conchide că majoritatea membrilor ansamblului au o energie foarte apropiată de valoarea medie.

19.6. Informaţii termodinamice din funcţia de partiţie

Ca şi funcţia de partiţie moleculară, funcţia de partiţie canonică conţine toate informaţiile termodinamice asupra unui sistem. Totuşi Q este mai general decât q, întrucât nu se bazează pe ipoteza că moleculele sunt independente. Se poate deci folosi Q pentru tratarea proprietăţilor fazelor condensate şi a gazelor reale, unde sunt importante interacţiunile moleculare.

Energia internă

Dacă energia totală a ansamblului este **E** şi există **N** membri, atunci energia medie a oricărui membru este media aritmetică peste întregul ansamblu:

$$E = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{N}} \tag{25}$$

Folosim această mărime pentru a calcula energia internă a unui sistem la limita pentru **N** (şi **E**) tinzând la infinit:

$$U = U(0) + E = U(0) + \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{N}} \qquad \text{când} \quad \mathbf{N} = \rightarrow \infty \tag{26}$$

Fracţia $\mathbf{p}_i$ a membrilor ansamblului într-o stare i, cu energia E_i este dată de o ec. similară cu ec. 6:

$$\mathbf{p}_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \tag{27}$$

Rezultă că energia internă este dată de relaţia:

$$U = U(0) + \sum_i \mathbf{p}_i E_i = U(0) + \frac{1}{Q}\sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

Folosind acelaşi raţionament care conduce la ec. 20 se obţine:

$$U = U(0) - \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_V = U(0) - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V \tag{28}$$

Entropia

Ponderea totală a unei configuraţii a ansamblului este produsul ponderilor medii ale tuturor membrilor ansamblului:

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ

$$\mathbf{W} = W^{\mathbf{N}}$$

Deci, se poate calcula S din:

$$S = k\ln W = k\ln \mathbf{W}^{\frac{1}{\mathbf{N}}} = \frac{k}{\mathbf{N}}\ln \mathbf{W} \tag{29}$$

Folosind acelaşi raţionament ca în §19.4 rezultă că:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k\ln Q \tag{30}$$

19.7. Molecule independente

Se va arăta acum modul în care se poate particulariza funcţia de partiţie canonică (mult mai generală) pentru a regăsi funcţia de partiţie moleculară în cazul moleculelor independente. Când moleculele sunt discernabile (în sensul descris ulterior), relaţia dintre Q şi q este $Q = q^N$.

JUSTIFICARE

Enegia totală a unei colecţii de N molecule independente este suma energiilor moleculelor. Prin urmare, se poate scrie energia totală a stării i a unui sistem astfel:

$$E_i = \varepsilon_i(1) + \varepsilon_i(2) + \ldots + \varepsilon_i(N)$$

În această expresie, $\varepsilon_i(1)$ este energia moleculei 1, când sistemul se află în starea i, $\varepsilon_i(2)$ este energia moleculei 2 când sistemul este în aceeaşi stare i ş.a.m.d. Funcţia de partiţie canonică este atunci:

$$Q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i(1) - \beta\varepsilon_i(2) - \ldots - \beta\varepsilon_i(N)}$$

Suma peste stările sistemului poate fi reprodusă lăsând fiecare moleculă să ocupe toate stările individuale (deşi vom întâlni o restricţie importantă). Prin urmare, în loc de însumare peste stările i ale sistemului se poate însuma pe toate stările individuale i ale moleculei 1, toate stările individuale i ale moleculei 2, ş.a.m.d. Această rescriere a expresiei iniţiale conduce la:

$$Q = \left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right)\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right)\ldots\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right) = \left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right)^N$$

care are forma:

$$Q = q^N$$

Molecule discernabile şi indiscernabile

Dacă toate moleculele sunt identice şi libere să se deplaseze în spaţiu, nu putem să le distingem şi relaţia $Q = q^N$ nu mai este valabilă. Presupunem că molecula 1 se află într-o stare a, molecula 2 într-o stare b şi molecula 3 într-o stare c, deci un membru al ansamblului are o energie $E = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c$. Acest membru însă nu se deosebeşte de altul format punând molecula 1 în starea b, molecula 2 în starea c şi molecula 3 în starea a sau în orice altă permutare. Există în total şase astfel de permutări şi $N!$ în general. În cazul moleculelor indiscernabile rezultă că am socotit prea multe stări trecând de la suma pe stările sistemului la suma pe stările moleculare, astfel că, scriind

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$Q = q^N$ se supraestimează valoarea lui Q. S-a adus o argumentaţie mai detaliată, dar la toate temperaturile, cu excepţia temperaturilor scăzute, s-a demonstrat că factorul de corecţie este $1/N!$. Prin urmare:

Pentru molecule distincte: $Q = q^N$ (31a)

Pentru molecule indiscernabile: $Q = \frac{q^N}{N!}$ (31b)

Pentru ca moleculele să fie indiscernabile, ele trebuie să fie de acelaşi fel: un atom de Ar nu este indiscernabil faţă de un atom de Ne. Identitatea lor însă nu este singurul criteriu. Dacă într-o reţea cristalină există molecule identice, fiecare poate fi "numită" printr-un set de coordonate. Prin urmare, moleculele identice dintr-o reţea sunt distincte pentru că poziţiile lor sunt distincte şi se foloseşte ec. 31a. Pe de altă parte, molecule identice într-un gaz sunt libere să se deplaseze în diferite direcţii şi nu există vreo modalitate de a urmări identitatea unei molecule date; prin urmare se foloseşte ec. 31b.

Entropia unui gaz monoatomic

O aplicaţie importantă a acestor rezultate este deducerea **ecuaţiei Sackur-Tetrode** (prezentată în *Justificarea* de mai jos) pentru entropia unui gaz monoatomic:

$$S = nR\ln\left(\frac{e^{\frac{5}{2}}V}{nN_A\Lambda^3}\right), \quad \text{unde} \quad \Lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \tag{32a}$$

Întrucât gazul este perfect, se poate folosi relaţia $V = nRT/p$ pentru a exprima entropia în funcţie de presiune:

$$S = nR\ln\left(\frac{e^{\frac{5}{2}}kT}{p\Lambda^3}\right) \tag{32b}$$

JUSTIFICARE

Pentru un gaz de molecule independente, Q poate fi înlocuit cu $q^N/N!$, rezultat cu care ec. 20 devine:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + kN\ln q - k\ln N!$$

Întrucât numărul de molecule ($N = nN_A$) dintr-o probă obişnuită de gaz este mare, se poate folosi aproximaţia Stirling (şi $R = kN_A$);

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + nR\ln q - k(N\ln N - N) = \frac{U - U(0)}{T} + nR(\ln q - \ln N + 1)$$

Singurul mod de mişcare pentru un gaz de atomi este translaţia, iar funcţia de partiţie este $q = V/\Lambda^3$, ec. 14. Energia internă este dată de ec. 21 şi deci entropia este:

$$S = \frac{3}{2}nR + nR\left(\ln\frac{V}{\Lambda^3} - \ln nN_A + 1\right) = nR\left(\ln e^{\frac{3}{2}} + \ln\frac{V}{\Lambda^3} - \ln nN_A + \ln e\right)$$

care se rearanjează în ec. 32.

Exemplul 19.7. *Folosirea ecuaţiei Sackur-Tetrode*

Să se calculeze entropia molară standard a argonului gazos la 25°C.

Metoda. Pentru a calcula entropia *molară* din ec. 32b, se împarte cu n. Se calculează entropia molară *standard* şi se pune $p = p^\theta$:

$$S_m^\theta = R\ln\left(\frac{e^{\frac{5}{2}}kT}{p^\theta\Lambda^3}\right)$$

Rezolvare. Masa unui atom de Ar este $m = 39{,}95$ u. La 25°C, lungimea sa de undă termică este 16,0 pm (calculată ca în exemplul 19.4). Prin urmare:

$$S_m^\theta = R\ln\left\{\frac{e^{\frac{5}{2}}\times(4{,}12\times10^{-21}\ \mathrm{J})}{(10^5\ \mathrm{N\,m^{-2}})\times(1{,}60\times10^{-11}\ \mathrm{m})^3}\right\} = 18{,}6R = 155\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

Comentariu. Pe baza numărului de stări accesibile pentru o moleculă mai uşoară se poate anticipa că entropia molară standard a Ne este probabil mai mică decât pentru Ar, iar valoarea sa reală este 17,60 R.

Exerciţiul E19.7. Să se calculeze contribuţia translaţiei la entropia molară standard a H_2 la 25°C. [14,2 R]

Se mai poate face acum încă o corelaţie cu rezultatele obţinute în *Partea întâi*. Ecuaţia Sackur-Tetrode presupune că, dacă un gaz perfect se dilată izoterm de la V_i la V_f, entropia sa variază cu:

$$\Delta S = nR\ln(aV_f) - nR\ln(aV_i) = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

unde aV este colecţia de mărimi de sub logaritmul din ec. 32a. Aceasta este exact expresia obţinută prin folosirea termodinamicii clasice (ec. 4.12).

Tabelul 19.1. Principalele ecuaţii, cu $\beta = 1/kT$

Definiţia funcţiei de partiţie moleculare:

$$q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad \text{sau} \quad q = \sum_{\text{nivele}} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Sistem cu două nivele, de energii 0 şi ε:

$$q = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$$

Sistem cu un număr infinit de nivele echidistante, de energii 0, ε, 2ε, ... :

$$q = (1 - e^{-\beta\varepsilon})^{-1}$$

Mişcarea de translaţie a particulei de masă m în volumul V:

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \qquad \Lambda = \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{h}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}$$

Distribuţia Boltzmann:

$$p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q}, \quad p_i = \frac{n_i}{N}$$

Funcţia de partiţie canonică:

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Formula lui Boltzmann:

$$S = k\ln W$$

Energia internă:

$$U = U(0) - \frac{N}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial\beta}\right)_V = U(0) - N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial\beta}\right)_V \quad \text{(particule independente)}$$

$$U = U(0) - \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial\beta}\right)_V = U(0) - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial\beta}\right)_V \quad \text{(în general)}$$

Entropia:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + kN\ln q \quad \text{(particule independente)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q$ (în general)

Relaţia dintre q şi Q:

Pentru molecule discernabile: $Q = q^N$

Pentru molecule indiscernabile: $Q = \frac{q^N}{N!}$.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Conceptele de **configuraţie** a unui sistem şi ponderea sa (§19.1 şi ec. 1).
2. Folosirea **aproximaţiei Stirling** pentru a găsi configuraţia cea mai probabilă şi deducerea **distribuţiei Boltzmann** (ec. 6) pentru distribuţia cea mai probabilă a populaţiilor.
3. Definiţia **funcţiei de partiţie moleculare** (ec. 7) şi interpretarea sa ca o măsură a numărului de stări accesibile termic (§19.2).
4. Calcularea funcţiei de partiţie moleculare pentru un sistem cu două nivele (ec. 9), cu o scară uniformă de stări (ec. 10) şi pentru mişcarea de translaţie (ec. 14).
5. Relaţia dintre **energia internă** a moleculelor ce nu interacţionează şi funcţia de partiţie moleculară (ec. 20) şi energia internă a gazului perfect (ec. 21).
6. Calcularea **capacităţii calorice** din funcţia de partiţie moleculară (exemplul 19.5).
7. Justificarea **formulei lui Boltzmann** pentru entropie (ec. 22) şi relaţia dintre **entropia calculată** şi funcţia de partiţie moleculară (ec. 23).
8. Definiţia şi semnificaţia **ansamblului canonic** al sistemelor compuse din molecule ce interacţionează (§19.5).
9. **Distribuţia canonică** şi definiţia **funcţiei de partiţie canonice** (ec. 24).
10. **Energia internă** (ec. 28) şi **entropia** (ec. 30) exprimate prin funcţia de partiţie canonică.
11. Legătura dintre funcţiile de partiţie canonică şi moleculară pentru molecule ce nu interacţionează (ec. 31).
12. Deducerea **ecuaţiei Sackur-Tetrode** pentru entropia unui gaz monoatomic (ec. 32).
13. Principalele ecuaţii ale acestui capitol sunt prezentate în tabelul 19.1.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

20 TERMODINAMICA STATISTICĂ APLICAŢII

Relaţii fundamentale
20.1. Funcţiile termodinamice
20.2. Funcţia de partiţie moleculară

Aplicaţii ale termodinamicii statistice
20.3. Energii medii
20.4. Capacităţi calorice
20.5. Ecuaţii de stare
20.6. Entropii reziduale
20.7. Constante de echilibru

Verificarea cunoştinţelor

În acest capitol se vor folosi conceptele termodinamicii statistice pentru calculul unor mărimi chimice importante. În majoritatea cazurilor avem de-a face cu molecule independente şi de aceea se poate folosi funcţia de partiţie moleculară.

Mai întâi, se vor stabili relaţiile dintre funcţiile termodinamice şi funcţiile de partiţie. Relaţiile principale dintre energia internă, entropie şi funcţia de partiţie au fost stabilite în capitolul 19 şi vom folosi temodinamica clasică pentru a obţine relaţiile de care avem nevoie din aceste relaţii de bază. Se va arăta apoi că funcţia de partiţie moleculară poate fi factorizată în contribuţiile pentru fiecare mod de mişcare şi se vor stabili formulele pentru funcţiile de partiţie de translaţie, rotaţie, vibraţie şi modurile electronice de mişcare. Aceste contribuţii pot fi calculate din date spectroscopice. În final, vom reveni la calcule specifice. Aceste aplicaţii includ energiile medii ale modurilor de mişcare (ceea ce justifică teorema echipartiţiei folosită anterior), capacităţi calorice ale substanţelor şi entropii reziduale. Aceste trei aplicaţii sunt relativ simple. Cu toate acestea, din rezultatele obţinute în aceste două capitole se va deduce relaţia dintre constantele de echilibru şi datele spectroscopice. Acest ultim calcul elucidează unele trăsături moleculare, care determină mărimea constantelor de echilibru şi dependenţa lor de temperatură.

Funcţia de partiţie este ca o punte între termodinamică, spectroscopie şi mecanica cuantică. Odată cunoscută, putem calcula funcţiile temodinamice, capacităţile calorice, entropiile şi constantele de echilibru şi în acest proces descoperim noi căi pentru înţelegerea semnificaţiei lor. Scopul principal al acestui capitol este de a arăta cum se calculează unele mărimi chimice, precum constanta de echilibru, din date spectroscopice asupra lungimii legăturilor, unghiurilor dintre ele, constantelor de forţă şi energiilor de disociere.

RELAŢII FUNDAMENTALE

În acest paragraf se va arăta mai întâi cum se pot obţine toate funcţiile termodinamice cu ajutorul funcţiei de partiţie. Se va calcula apoi funcţia de

Tabel 20.1. Relaţii ale termodinamicii statistice

Prin funcţia de partiţie canonică Q

$$U - U(0) = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q$$

$$A - A(0) = -k \ln Q$$

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

$$H - H(0) = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

$$G - G(0) = -kT \ln Q + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

Pentru particule independente, indiscernabile $Q = q^N/N!$

$$U - U(0) = -N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + nR(\ln q - \ln N + 1)$$

$$G - G(0) = -nRT \ln\left(\frac{q_m}{N_A}\right)$$

unde q_m este funcţia de partiţie molară.

Pentru particule independente, distincte $Q = q^N$

$$U - U(0) = -N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + nR \ln q$$

$$G - G(0) = -nRT \ln q$$

În general, pentru particule independente, indiscernabile:

$$Q = \frac{(q_{extern} q_{intern})^N}{N!}$$

$$= \frac{(q_{extern})^N}{N!} \times (q_{intern})^N$$

Funcţiile termodinamice sunt aici sume de contribuţii externe şi interne de translaţie.

partiţie moleculară şi cu aceasta, funcţiile termodinamice din date spectroscopice. În expresiile următoare se va folosi parametrul $\beta = 1/kT$ introdus în capitolul 19.

20.1. Funcţiile termodinamice

S-au dedus deja (în §19.6) două formule pentru calculul energiei interne şi al entropiei unui sistem din funcţia de partiţie Q:

$$U - U(0) = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V \tag{1a}$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q \tag{1b}$$

Dacă moleculele sunt independente se poate face substituţia $Q = q^N$ (dacă moleculele sunt distincte, ca într-un solid) sau $Q = q^N/N!$ (dacă ele sunt indiscernabile, ca într-un gaz perfect). Toate funcţiile termodinamice introduse în *Partea întâi* sunt legate de U şi S şi deci avem o cale pentru calcularea lor din Q. Se va arăta cum se pot construi relaţiile folosind unele rezultate stabilite în *Partea întâi*. Expresiile deduse sunt sintetizate în tabelul 20.1.

Energia Helmholtz

Energia Helmholtz este dată de $A = U - TS$. Această relaţie presupune că $A(0) = U(0)$ şi deci substituind U şi S din ecuaţiile 1 se obţine o expresie foarte simplă:

$$A - A(0) = -kT \ln Q \tag{2}$$

Presiunea

Cu funcţia Helmholtz cunoscută se poate deduce o expresie pentru presiune. Din termodinamica clasică rezultă (prin analogie cu ec. 5.7) că:

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

Prin urmare, presiunea unui sistem este legată de funcţia sa de partiţie prin relaţia:

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \tag{3}$$

Această relaţie este extrem de generală şi poate fi folosită pentru orice tip de substanţă, incluzând gaze perfecte, gaze reale şi lichide (vezi §20.5).

Entalpia

Întrucât atât U cât şi p au fost exprimate prin Q, entalpia H poate fi obţinută din $H = U + pV$:

$$H - H(0) = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \tag{4}$$

BCU IAŞI CENTRUL NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemplul 20.1. *Calculul entalpiei*

Să se calculeze entalpia unui gaz perfect monoatomic la o temperatură T.

Metoda. O abordare directă ar fi să se substituie $Q = q^N/N!$ în ec.4. Există însă o cale mai scurtă, pentru că cea mai mare parte a calculelor a fost deja făcută. Astfel, în §19.3 s-a arătat că:

$$U - U(0) = \tfrac{3}{2}nRT$$

şi se ştie că $pV = nRT$.

Rezolvare. Din aceste două relaţii rezultă:

$$H - H(0) = U - U(0) + pV = \tfrac{3}{2}nRT + nRT = \tfrac{5}{2}nRT$$

Exerciţiul E20.1 Să se repete calculul prin folosirea explicită a ec.4.

Energia Gibbs

Una din funcţiile termodinamice cele mai importante pentru chimie este energia Gibbs, $G = A + pV$. Se poate exprima această funcţie prin funcţia de partiţie, pentru că se cunosc expresiile pentru A şi p:

$$G - G(0) = -kT \ln Q + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \qquad (5)$$

În această expresie, $G(0)$ este energia Gibbs la $T = 0$.

Expresia pentru G ia o formă simplă pentru un gaz perfect pentru că pV poate fi înlocuit cu nRT:

$$G - G(0) = -kT \ln Q + nRT$$

În plus, pentru că $Q = q^N/N!$, rezultă că:

$$\begin{aligned} G - G(0) &= -NkT \ln q + kT \ln N! + nRT = \\ &= -nRT \ln q + kT(N \ln N - N) + nRT = \\ &= -nRT \ln\left(\frac{q}{N}\right) \end{aligned} \qquad (6)^\circ$$

cu $N = nN_A$. Este preferabil să se definească **funcţia de partiţie molară,** q_m (în unităţi mol^{-1}) astfel:

$$q_m = \frac{q}{n} \qquad (7)$$

Atunci,:

$$G - G(0) = -nRT \ln\left(\frac{q_m}{N_A}\right) \qquad (8)^\circ$$

20.2. Funcţia de partiţie moleculară

Energia unei molecule este suma contribuţiilor provenite de la diferitele sale moduri de mişcare:

$$\varepsilon_j = \varepsilon_j^{\mathrm{T}} + \varepsilon_j^{\mathrm{R}} + \varepsilon_j^{\mathrm{V}} + \varepsilon_j^{\mathrm{E}}$$

unde T desemnează translaţia, R rotaţia, V vibraţia şi E contribuţia electronică. Această separare este doar aproximativă (cu excepţia translaţiei)

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

întrucât modurile nu sunt total independente, dar în majoritatea cazurilor este satisfăcătoare. De exemplu, separarea mişcărilor vibraţionale şi electronice este justificată de aproximaţia Born-Oppenheimer (capitolul 14), iar separarea modurilor rotaţionale şi vibraţionale este valabilă la limita în care molecula poate fi tratată ca un rotator rigid.

Considerând că energia se separă în acest mod, funcţia de partiţie se factorizează în contribuţii pentru fiecare mod:

$$q=\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}=\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^T-\beta\varepsilon_i^R-\beta\varepsilon_i^V-\beta\varepsilon_i^E}$$

$$=\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^T}\right)\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^R}\right)\left(\sum_i e^{-\beta^V}\right)\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^E}\right)=$$

$$=q^T q^R q^V q^E$$

Această factorizare permite investigarea fiecărei contribuţii separat.

Contribuţia translaţiei

Funcţia de partiţie de translaţie a unei molecule de masă m într-un container de volum V a fost descrisă în §19.2:

$$q^T=\frac{V}{\Lambda^3},\quad \Lambda=h\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{h}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \tag{9}$$

Observăm că $q^T\to\infty$ când $T\to\infty$ pentru că un număr infinit de stări devin accesibile la creşterea temperaturii. Chiar la temperatura camerei $q^T\approx 2\times10^{28}$ pentru o moleculă de O_2 într-un vas cu volumul de 100 cm^3.

Lungimea de undă termică Λ ne permite să apreciem dacă aproximaţiile care au condus la expresia pentru q^T sunt adevărate. Aproximaţiile sunt valabile dacă sunt ocupate multe stări, ceea ce impune ca V/Λ^3 să fie mare. Aceasta va fi astfel dacă Λ este mic comparativ cu dimensiunile liniare ale containerului. Pentru H_2 la 25°, Λ = 71 pm, care este mult mai mică decât orice container convenţional (dar comparabilă cu porii din zeoliţi sau cavităţile din clatraţi). Pentru O_2, o moleculă mai grea, Λ = 18 pm.

Contribuţia rotaţiei

După cum s-a văzut în exemplul 19.2, funcţia de partiţie a unui rotator liniar (AB) nesimetric este:

$$q^R=\sum_J(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} \tag{10}$$

Metoda directă de calcul al lui q^R constă în substituirea valorilor experimentale ale nivelelor energiei de rotaţie în această expresie şi însumarea numerică a seriei.

Exemplul 20.2. *Evaluarea explicită a funcţiei de partiţie de rotaţie*

Să se evalueze funcţia de partiţie de rotaţie a $^1H^{35}Cl$ la 25°C, ştiind că B = 10,591 cm^{-1}.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

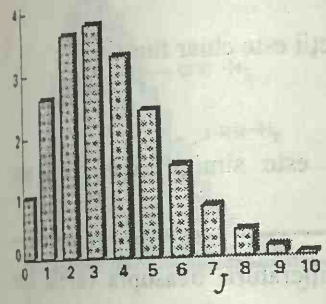


Fig. 20.1. Contribuţiile la funcţia de partiţie de rotaţie a unei molecule de HCl la 25°C. Axa verticală reprezintă valoarea de $(2J+1)e^{-\beta hcJ(J+1)}$. Termenii succesivi (proporţionali cu populaţiile nivelelor) trec printr-un maxim pentru că populaţia stărilor individuale scade exponenţial, dar degenerarea nivelelor creşte cu J.

Metoda. Se foloseşte ec.10 şi se evaluează termen cu termen . O relaţie utilă este $kT/hc = 207{,}22\ \text{cm}^{-1}$ la 298,15 K.

Rezolvare. Se construieşte următorul tabel ştiind că $hcB/kT = 0{,}05111$.

J	0	1	2	3	4	...	10
$J(J+1)$	0	2	6	12	20	...	110
$x=2J+1$	1	3	5	7	9	...	21
$y=e^{-0{,}05111J(J+1)}$	1	0,903	0,736	0,542	0,360	...	0,004
xy	1	2,71	3,68	3,79	3,24	...	0,08

Contribuţiile la sumă sunt ilustrate în Fig. 20.1. Suma cerută de ec. 10 (suma numerelor din ultimul şir al tabelului) este 19,9; deci $q^{\text{R}} = 19{,}9$ la această temperatură. Luînd J până la 16 se obţine $q^{\text{R}} = 19{,}902$.

Comentariu. Se observă că cca. 10 nivele J sunt semnificativ populate, dar numărul de stări populate este mai mare pe seama degenerării $(2J + 1)$ a fiecărui nivel. Se va întâlni imediat aproximaţia $q^{\text{R}} \approx kT/hcB$, care în acest caz dă $q^{\text{R}} = 19{,}6$, în bună concordanţă cu valoarea exactă şi cu mai puţine calcule. Calcule bazate pe ec. 10 sunt uşor de programat pe un microcalculator.

Exerciţiul E20.2. Să se evalueze funcţia de partiţie de rotaţie pentru HCl la 0°C.

[18,26]

La temperatura camerei $kT/hc \approx 200\ \text{cm}^{-1}$. Constantele de rotaţie ale multor molecule sunt apropiate de $1\ \text{cm}^{-1}$ şi adesea sunt mai mici:

	CO_2	I_2	HI	HCl
B/cm^{-1}	0,39	0,037	6,5	10,6

(Molecula de H_2 foarte uşoară, pentru care $B = 60{,}9\ \text{cm}^{-1}$, este o excepţie).

Rezultă că, la temperaturi obişnuite, multe nivele de rotaţie sunt populate. În acest caz, funcţia de partiţie poate fi aproximată astfel:

Rotatori liniari: $q^{\text{R}} = \dfrac{kT}{hcB}$

Rotatori neliniari: $q^{\text{R}} = \left(\dfrac{kT}{hc}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\dfrac{\pi}{ABC}\right)^{\frac{1}{2}}$

unde A, B şi C sunt constantele de rotaţie ale moleculei. Cu toate acestea, înainte de folosirea acestor relaţii să le interpretăm (ec. 12 şi 13).

JUSTIFICARE

Când sunt ocupate multe stări de rotaţie şi kT este mult mai mare decât separarea dintre două stări învecinate, suma din funcţia de partiţie poate fi aproximată cu o integrală:

$$q^{\text{R}} = \int_0^\infty (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}\,dJ$$

Deşi această integrală pare complicată, ea poate fi evaluată fără mare efort, observând că poate fi scrisă astfel:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$q^{R} = -\frac{1}{\beta hcB}\int_{0}^{\infty}\left(\frac{d}{dJ}e^{-\beta hcBJ(J+1)}\right)dJ$$

Atunci, pentru că integrala derivatei unei funcţii este chiar funcţia:

$$q^{R} = -\frac{1}{\beta hcB}e^{-\beta hcBJ(J+1)}\Big|_{0}^{\infty} = \frac{1}{\beta hcB}$$

Calculul pentru o moleculă neliniară este similar, dar puţin mai complicat (vezi *Bibliografia*).

O modalitate utilă de exprimare a temperaturii deasupra căreia este valabilă aproximaţia este de a introduce **temperatura de rotaţie** θ_R, definită ca:

$$k\theta_R = hcB \tag{11}$$

Astfel, "temperatură înaltă" înseamnă $T >> \theta_R$. Unele valori tipice sunt:

	I_2	CO_2	HI	HCl	CH_4	H_2
θ_R/K	0,053	0,56	7,5	9,4	15	88

Valoarea pentru H_2 este anormal de mare şi trebuie să fim foarte atenţi cu aproximaţia pentru această moleculă.

Concluzia generală în acest stadiu este că moleculele cu momente de inerţie mari (şi deci constante de rotaţie mici şi temperaturi de rotaţie scăzute) au funcţii de partiţie mari. Valoarea mare a lui q^R reflectă apropierea în energie (comparativ cu kT) a nivelelor de rotaţie din moleculele grele, mari şi numărul mare de nivele populate la temperaturi normale.

Trebuie să avem grijă, totuşi, să nu includem prea multe stări de rotaţie în sumă. Pentru o moleculă diatomică homonucleară sau o moleculă liniară simetrică ($D_{\infty h}$) (cum este CO_2 sau HC≡CH), o rotaţie cu 180° conduce la o stare indiscernabilă a moleculei. Deci, numărul de stări accesibile termic este doar jumătate din numărul care poate fi ocupat de o moleculă diatomică heteronucleară, unde rotaţia cu 180° conduce la o stare distinctă. Prin urmare, pentru o moleculă liniară simetrică:

$$q^{R} = \frac{kT}{2hcB}$$

Ecuaţiile pentru molecule simetrice şi nesimetrrice pot fi combinate într-o singură expresie prin introducerea **numărului de simetrie** σ, care este numărul de orientări similare ale moleculei. Atunci:

$$q^{R} = \frac{kT}{\sigma hcB} \tag{12}$$

Pentru o moleculă diatomică heteronucleară $\sigma = 1$; pentru o moleculă diatomică homonucleară sau o moleculă liniară ($D_{\infty h}$) simetrică, $\sigma = 2$.

JUSTIFICARE

Originea mecanic-cuantică a factorului de simetrie este principiul lui Pauli, care interzice ocuparea anumitor stări. În §16.7 s-a arătat, de exemplu, că H_2 poate ocupa numai stările de rotaţie cu J par, dacă spinii săi nucleari sunt împerecheaţi (*para* - hidrogen) şi numai stările cu J impar, dacă spinii

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

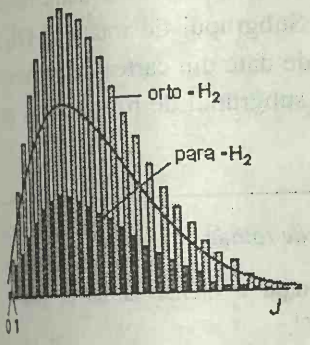


Fig. 20.2. Valorile termenilor individuali $(2J+1)\,e^{-\beta hcBJ(J+1)}$ care contribuie la funcţia de partiţie medie a unui amestec 3:1 de *orto* şi *para* - H_2. Funcţia de partiţie este suma tuturor acestor termeni. La temperaturi ridicate suma este aproximativ egală cu suma termenilor peste toate valorile lui J, fiecare cu o pondere de 1/2. Aceasta este suma contribuţiilor indicate pe curbă.

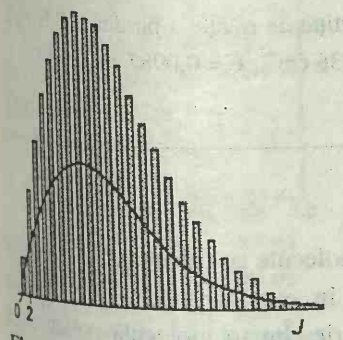


Fig. 20.3. Populaţiile relative ale nivelelor energiei de rotaţie ale CO_2. Sunt ocupate numai stările cu valori J pare. Curba continuă indică populaţia mediată, netedă a nivelelor.

săi nucleari sunt paraleli (*orto* - hidrogen). Există trei stări ale *orto* - H_2 la fiecare valoare a lui J (întrucât există trei stări cu spini paraleli ale nucleelor).

Pentru a construi funcţia de partiţie de rotaţie, constatăm că hidrogenul molecular "obişnut" este un amestec dintr-o parte de *para* - H_2 (doar cu stările sale de rotaţie cu J par ocupate) şi trei părţi de *orto* - H_2) doar cu stările de rotaţie cu J impar ocupate). Prin urmare, funcţia de partiţie medie pe moleculă este:

$$q^{R} = \frac{1}{4}\left\{\sum_{J\ \text{par}}(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} + 3\sum_{J\ \text{impar}}(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}\right\}$$

Stările cu J impar sunt cu pondere mai mare decât stările cu J par (Fig. 20.2). Din figură se vede că s-ar obţine aproximativ acelaşi răspuns pentru funcţia de partiţie (suma tuturor populaţiilor) dacă fiecare termen J ar contribui la sumă cu jumătate din valoarea sa normală. Adică, ultima ecuaţie poate fi aproximată la:

$$q^{R} = \frac{1}{2}\sum_{J}(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

şi această aproximaţie este foarte bună când contribuie mulţi termeni (la temperaturi înalte).

Acelaşi raţionament poate fi folosit pentru molecule simetrice liniare, în care se interschimbă prin rotaţie bosoni identici (ca CO_2). După cum s-a arătat în §16.7, dacă spinul nuclear al bosonilor este 0, atunci sunt pemise numai stările cu J par. Întrucât numai jumătate din stările de rotaţie sunt ocupate, funcţia de partiţie de rotaţie este numai jumătate din valoarea sumei obţinute dacă toate valorile J sunt permise să contribuie (Fig. 20.3).

Aceeaşi atenţie trebuie acordată şi altor tipuri de molecule simetrice şi pentru o moleculă neliniară se scrie:

$$q^{R} = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{kT}{hc}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (13)$$

Unele valori tipice de numere de simetrie necesare sunt:

	H_2O	NH_3	CH_4	C_6H_6
σ	2	3	12	12

Valoarea $\sigma(H_2O) = 2$ reflectă faptul că o rotaţie cu 180° în jurul axei sale C_2 interschimbă doi atomi indiscernabili. În NH_3 există trei orientări indiscernabile în jurul axei sale C_3. Pentru CH_4, oricare din cele trei rotaţii cu 120° în jurul celor patru legături C–H lasă molecula în poziţie similară şi deci numărul de simetrie este 3×4 = 12. Pentru benzen, oricare din cele şase orientări în jurul axei sale C_6 lasă molecula aparent neschimbată şi la fel o rotaţie cu 180° în jurul oricăreia din cele şase axe C_2 din planul moleculei.

O cale mai precisă de a ajunge la valoarea numărului de simetrie este observaţia că σ este de ordinul (sau numărul de elemente ale) subgrupului de rotaţie al moleculelor, adică grupul punctual al moleculei din care s-au îndepărtat toate operaţiile în afară de indentitatea şi rotaţiile. Subgrupul de rotaţie al H_2O este $\{E, C_2\}$ deci $\sigma = 2$. Subgrupul de rotaţie al NH_3 este

BCU IASI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$\{E, 2C_3\}$, deci $\sigma = 3$. Această reţetă face uşoară găsirea numerelor de simetrie pentru moleculele mai complexe. Subgrupul de rotaţie al CH_4 se obţine din tabelul de caractere T (secţiunea de date din cartea de *Probleme*): $\{E, 8C_3, 3C_2\}$, deci $\sigma = 12$. Pentru benzen, subgrupul de rotaţie al D_{6h} este: $\{E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C'_2, 3C''_2\}$ şi deci $\sigma = 12$.

Exemplul 20.3. *Evaluarea unei funcţii de partiţie de rotaţie*

Să se evalueze funcţia de partiţie de rotaţie a etenei la 25°C, ştiind că $A = 4{,}828\ cm^{-1}$, $B = 1{,}0012\ cm^{-1}$ şi $C = 0{,}828\ cm^{-1}$.

Metoda. Se foloseşte ec. 13 cu $kT/hc = 207{,}223\ cm^{-1}$. Se identifică apoi grupul punctual molecular (folosind , de exemplu, graficul din Fig. 15.14 sau formele din Fig. 15.15). Numărul de simetrie se obţine stabilind subgrupul de rotaţie din grupul punctual molecular şi socotind numărul de elemente din grup.

Rezolvare. Grupul punctual al moleculei este D_{2h}. Din tabelul de caractere al acestui grup , subgrupul de rotaţie al moleculei constă din elementele (E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}). Ordinul acestui subgrup este 4, prin urmare $\sigma = 4$. Atunci, cum $ABC = 4{,}0033\ cm^{-3}$, rezultă că $q^R = 661$.

Comentariu. Etena este o moleculă destul de mare. Nivelele de energie sunt apropiate între ele (comparativ cu kT la temperatura camerei) şi multe din ele sunt semnificativ populate la temperatura camerei.

Exerciţiul E20.3. Să se evalueze funcţia de partiţie de rotaţie a piridinei, C_5H_5N, la temperatura camerei ($A = 0{,}2014\ cm^{-1}$, $B = 0{,}1936\ cm^{-1}$, $C = 0{,}0987\ cm^{-1}$).

[$4{,}3\times10^4$]

Contribuţia vibraţiei

Funcţia de partiţie de vibraţie a unei molecule se calculează substituind nivelele de energie de vibraţie măsurate în exponenţialele care apar în definiţia lui q^V şi însumându-le apoi numeric. Într-o moleculă poliatomică fiecare mod normal (§16.13) are funcţia sa de partiţie proprie (dacă anarmonicităţile sunt atât de mici încât modurile sunt independente). Funcţia de partiţie de vibraţie totală este produsul funcţiilor de partiţie individuale:

$$q^V = q^V(1)q^V(2)\ldots$$

unde $q^V(K)$ este funcţia de partiţie pentru modul normal K şi se calculează prin însumarea directă a nivelelor spectroscopice observate.

Exemplul 20.4. *Evaluarea funcţiei de partiţie de vibraţie*

Cunoscând că valoarea tipică pentru funcţia de partiţie de vibraţie a unui mod normal este de cca. 1,1 să se estimeze funcţia de partiţie de vibraţie totală a unei molecule neliniare ce conţine 10 atomi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda. Conform observaţiilor de mai sus, funcţia de partiţie de vibraţie totală va fi de ordinul $1{,}1^n$, unde n este numărul de moduri normale. Prin urmare trebuie să calculăm numărul de moduri normale ale unei molecule neliniare. Acest calcul a fost ilustrat în §16.13.

Rezolvare. S-a arătat în §16.13 că numărul de moduri normale este $3N - 6$ pentru o moleculă neliniară care conţine N atomi. Prin urmare, în cazul de faţă $n = 24$. Funcţia de partiţie de vibraţie totală este deci aproximativ:

$$q^{\mathrm{V}} \approx (1{,}1)^{24} = 9{,}9$$

Comentariu. Chiar dacă modurile de vibraţie nu sunt apreciabil excitate, pot exista atât de multe moduri într-o moleculă, încât excitarea lor globală poate fi semnificativă.

Exerciţiul E20.4. Să se repete calculul pentru o moleculă liniară cu 10 atomi.

[10,8]

Dacă excitarea vibraţională nu este prea mare, se poate face aproximaţia armonică, iar nivelele de energie de vibraţie se scriu astfel:

$$E_\upsilon = (\upsilon + \tfrac{1}{2})hc\tilde{\nu}\,, \quad \upsilon = 0, 1, 2, \ldots$$

Dacă se măsoară energiile de la nivelul de zero (ca regulă generală), atunci valorile permise sunt $\varepsilon_\upsilon = \upsilon hc\tilde{\nu}$, iar funcţia de partiţie este:

$$q^{\mathrm{V}} = \sum_\upsilon \mathrm{e}^{-\beta\upsilon\, hc\tilde{\nu}} = \sum_\upsilon \left(\mathrm{e}^{-\beta hc\tilde{\nu}}\right)^\upsilon$$

Am mai întâlnit această sumă în §19.2 (şi nu este întâmplător că aranjarea în scară a nivelelor din Fig. 19.4 este exact aceeaşi ca a unui oscilator armonic). Seria poate fi însumată în acelaşi fel şi se obţine:

$$q^{\mathrm{V}} = \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \qquad (14)$$

Într-o moleculă poliatomică, fiecare mod normal conduce la o funcţie de partiţie de această formă (Fig. 20.4).

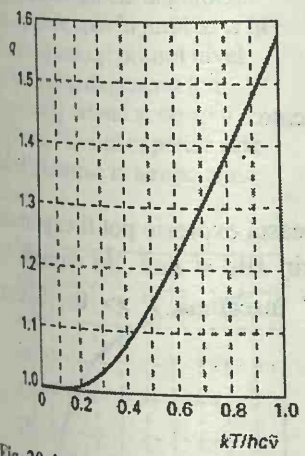


Fig. 20.4. Funcţia de partiţie de vibraţie a unei molecule în aproximaţia armonică. Se constată că la temperaturi mari ($T >> \theta_{\mathrm{V}}$) funcţia de partiţie creşte liniar cu temperatura.

Exemplul 20.5. *Calcularea unei funcţii de partiţie de vibraţie*

Numerele de undă ale celor trei moduri normale ale H_2O sunt: 3656,7 cm^{-1}, 1594,8 cm^{-1} şi 3755,8 cm^{-1}. Să se evalueze funcţia de partiţie de vibraţie la 1500 K.

Metoda. Se foloseşte ec. 14 pentru fiecare mod şi se formează apoi produsul celor trei contribuţii. La 1500 K, $kT/hc = 1042{,}5$ cm^{-1}.

Modul	1	2	3
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	3656,7	1594,8	3755,8
$hc\tilde{\nu}\,/\,kT$	3,508	1,530	3,603
q^{V}	1,031	1,276	1,028

Funcţia de partiţie de vibraţie totală este deci:

$$q^{\mathrm{V}} = 1{,}031 \times 1{,}276 \times 1{,}028 = 1{,}353$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comentariu. Vibraţiile H_2O sunt la numere de undă atât de mari, încât chiar la 1500 K majoritatea moleculelor se află în starea lor fundamentală de vibraţie.

Exerciţiul E20.5. Să se repete calculul pentru CO_2, cu numerele de undă de vibraţie 1388 cm^{-1}, 667,4 cm^{-1} şi 2349 cm^{-1}, cel de-al doilea mod, de deformare, fiind dublu degenerat. [6,71]

În multe molecule numerele de undă de vibraţie sunt atât de mari încât $\beta hc\tilde{\nu} > 1$. De exemplu, cel mai mic număr de undă de vibraţie al CH_4 este 1306 cm^{-1}, deci $\beta hc\tilde{\nu} = 6$ la temperatura camerei. Alungirile C–H sunt situate, de regulă, în domeniul 2850-2960 cm^{-1} şi deci pentru acestea $\beta hc\tilde{\nu} = 14$. În aceste cazuri $e^{-\beta c h\tilde{\nu}}$ poate fi neglijat la numitorul lui q^V (de exemplu, $e^{-6} = 0{,}002$), iar funcţia de partiţie de vibraţie pentru un singur mod este doar $q^V \approx 1$ (indicând că numai nivelul de zero este semnificativ ocupat).

Considerăm acum cazul legăturilor atât de slabe încât $\beta hc\tilde{\nu} << 1$. Când este satisfăcută această condiţie, funcţia de partiţie poate fi aproximată prin dezvoltarea exponenţialei:

$$q^V = \frac{1}{1-(1-\beta hc\tilde{\nu}+\ldots)} \approx \frac{1}{\beta hc\tilde{\nu}}$$

Adică, pentru legături slabe la temperaturi ridicate:

$$q^V = \frac{kT}{hc\tilde{\nu}} \qquad (15)$$

Temperaturile pentru care este valabilă această expresie pot fi exprimate prin **temperatura de vibraţie** θ_V, definită prin $k\theta_V = hc\tilde{\nu}$. În termeni de temperatură de vibraţie, "temperaturi înalte" înseamnă $T >> \theta_V$. Câteva valori tipice sunt:

	I_2	F_2	HCl	H_2
$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	215	892	2990	4400
θ_V/K	309	1280	4300	6330

Valoarea pentru H_2 este anormal de mare pentru că atomii sunt foarte uşori, iar frecvenţa de vibraţie este, în consecinţă, ridicată.

Contribuţia electronică

Separările energiei electronice faţă de starea fundamentală sunt de obicei foarte mari şi de aceea, în majoritatea cazurilor, $q^E = 1$. O excepţie importantă apare în cazul atomilor şi moleculelor cu stări fundamentale degenerate electronic, caz în care:

$$q^E = g^E$$

unde g^E este degenerarea stării electronice fundamentale. Atomii metalelor alcaline, de exemplu, au stări fundamentale dublu degenerate (corespunzând la cele două orientări ale spinului lor electronic) şi deci $q^E = 2$.

Unii atomi şi molecule au stări excitate electronic relativ coborâte (la temperaturi suficient de mari, toţi atomii şi moleculele au stări excitate accesibile termic). Un caz este NO, care are configuraţia $...\pi^1$ (molecula are

un electron în plus faţă de N_2). Momentul unghiular orbital poate lua două orientări în raport cu axa moleculară, iar momentul unghiular de spin poate lua de asemenea două, conducând în total la patru stări (Fig. 20.5). Energia celor două stări în care momentele orbital şi de spin sunt paralele (conducând la nivelul $^2\Pi_{3/2}$) este uşor mai mare decât aceea pentru celelalte două stări în care momentele sunt antiparalele (conducând la nivelul $^2\Pi_{1/2}$). Scindarea care provine din cuplajul spin-orbită (§13.7) este de numai 121 cm^{-1}. Deci, la temperaturi normale, toate cele patru stări sunt accesibile termic. Dacă notăm energiile celor două nivele cu $E_{1/2} = 0$ şi $E_{3/2} = \varepsilon$, funcţia de partiţie este:

$$q^{\mathrm{E}} = \sum_{\text{nivele } j} g_j \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_j} = 2 + 2\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}$$

Variaţia acestei funcţii de partiţie cu temperatura este prezentată în Fig. 20.6. La $T = 0$, $q^{\mathrm{E}} = 2$ pentru că numai starea fundamentală dublu degenerată este accesibilă. La temperaturi foarte mari, q^{E} tinde către 4, întrucât toate cele patru stări sunt accesibile. La 25°C, $q^{\mathrm{E}} = 2{,}8$.

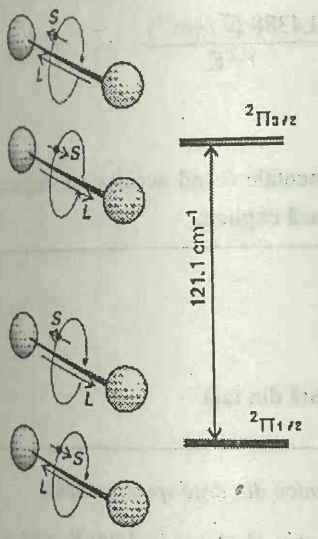


Fig. 20.5. Nivelul electronic fundamental dublu degenerat al NO (cu momentele unghiulare orbital şi de spin în jurul axei în direcţii opuse) şi primul nivel excitat dublu degenerat (cu momentele orbital şi de spin paralele). Nivelul superior este accesibil termic la temperatura camerei.

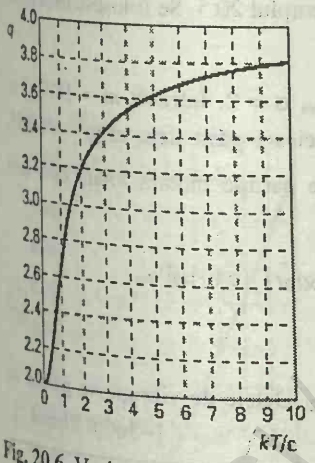


Fig. 20.6. Variaţia cu temperatura a funcţiei de partiţie electronice a unei molecule de NO. Curba este asemănătoare cu aceea pentru un sistem cu două nivele (Fig. 19.3), dar creşte de la 2 (degenerarea nivelului inferior) şi tinde către 4 (numărul total de stări) la temperaturi ridicate.

Funcţia de partiţie totală

Funcţiile de partiţie pentru toate modurile de mişcare ale unei molecule sunt prezente sintetic în tabelul 20.2. Funcţia de partiţie totală este produsul tuturor contribuţiilor. Pentru o moleculă diatomică fără stări excitate electronic coborâte:

$$q = g^{\mathrm{E}} \times \frac{V}{\Lambda^3} \times \frac{kT}{\sigma hcB} \times \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \qquad (16)$$

Funcţiile de partiţie totale obţinute în acest fel sunt aproximative pentru că s-a presupus că nivelele de rotaţie sunt foarte apropiate şi că nivelele de vibraţie sunt armonice. Aceste aproximaţii sunt omise la evaluarea explicită a sumelor când se folosesc nivelele de energie identificate spectroscopic.

Tabelul 20.2. Contribuţii la funcţia de partiţie moleculară*

Translaţie

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \qquad \Lambda = \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Lambda / \mathrm{pm} = \frac{1749}{(T/\mathrm{K})^{\frac{1}{2}}(M/\mathrm{g\,mol^{-1}})^{\frac{1}{2}}}$$

$$\frac{q_m^\theta}{N_\mathrm{A}} = \frac{kT}{p^\theta \Lambda^3} = 2{,}561\times10^{-2}(T/\mathrm{K})^{\frac{5}{2}}(M/\mathrm{g\,mol^{-1}})^{\frac{1}{2}}$$

Rotaţie

(a) *Molecule liniare*

$$q = \frac{1}{\sigma hcB\beta} = \frac{0{,}6950}{\sigma} \times \frac{T/\mathrm{K}}{(B/\mathrm{cm^{-1}})}$$

(b) *Molecule neliniare*

$$q = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{1}{hc\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1{,}0270}{\sigma} \times \frac{(T/\mathrm{K})^{\frac{3}{2}}}{(ABC/\mathrm{cm^{-3}})^{\frac{1}{2}}}$$

Vibraţie

$$q = \frac{1}{1-e^{-hc\tilde{\nu}\beta}} = \frac{1}{1-e^{-a}} \qquad a = \frac{1{,}4388\ (\tilde{\nu}/\mathrm{cm}^{-1})}{T/\mathrm{K}}$$

Electronică

$$q = g$$

unde g este degenerarea stării electronice fundamentale (când aceasta este singurul nivel accesibil); la temperaturi ridicate q se evaluează explicit.

*$\beta = 1/kT$. Este util de notat că:

$$\frac{hc}{k} = 1{,}43879\ \mathrm{cm\ K}$$

Pentru informaţii suplimentare vezi coperta interioară din faţă.

Exemplul 20.6. *Calcularea unei funcţii termodinamice din date spectroscopice*

Să se calculeze valoarea lui $G_m^\theta - G_m^\theta(0)$ pentru H_2O (g) la 1500 K ştiind că A = 27,8778 cm^{-1}, B = 14.5092 cm^{-1} şi C = 9,2869 cm^{-1} şi folosind datele din exemplul 20.5.

Metoda. Se porneşte de la ec. 8:

$$G_m - G_m(0) = -RT \ln\left(\frac{q_m}{N_A}\right)$$

Pentru valoarea standard se evaluează funcţia de partiţie de translaţie la p^θ. Funcţia de partiţie de vibraţie a fost calculată în exemplul 20.5. Se folosesc expresiile din tabelul 20.2 pentru celelalte contribuţii.

Rezolvare. Pentru această moleculă de simetrie C_{2v}, σ = 2. Întrucât m = 18,015 u, $q_m^{T\theta} = 1{,}706\times10^{8}\ \mathrm{mol}^{-1}$. Pentru contribuţia vibraţiei s-a găsit deja că q^V = 1.353. Pentru contribuţia rotaţiei q^R = 486,7. Funcţia de partiţie molară totală este deci $q_m^\theta / N_A = 1{,}123\times10^{11}$ şi deci:

$$G_m^\theta - G_m^\theta(0) = -(8{,}3145\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})\times(1500\ \mathrm{K})\times\ln(1{,}123\times10^{11}) =$$

$$= -317{,}3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Exerciţiul E20.6. Să se repete calculul pentru CO_2. Datele de vibraţie se găsesc în exerciţiul E20.5; B = 0,3902 cm^{-1}. [−366,6 kJ mol^{-1}]

APLICAŢII ALE TERMODINAMICII STATISTICE

Orice mărime termodinamică poate fi acum calculată dacă se cunosc nivelele de energie ale moleculelor. La punctul de întâlnire dintre termodinamică şi statistică vom arăta cum se calculează cele patru proprietăţi importante.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

20.3. Energii medii

De multe ori este util să se cunoască **energia medie** $\langle\varepsilon\rangle$ a diferitelor moduri de mişcare. Dacă funcţia de partiţie moleculară se poate factoriza în diferite contribuţii pentru fiecare mod, energia medie a fiecărui mod este:

$$\langle\varepsilon^{\mathrm{M}}\rangle = -\frac{1}{q^{\mathrm{M}}}\left(\frac{\partial q^{\mathrm{M}}}{\partial\beta}\right)_V, \qquad \text{cu M = T, R, V sau E} \tag{17}$$

Energia medie de translaţie

Considerăm mai întâi un sistem unidimensional de lungime X, pentru care $q^{\mathrm{T}} = X/\Lambda$ cu $\Lambda = h(\beta/2\pi m)^{1/2}$. Apoi, dacă notăm q^{T} ca o constantă înmulţită cu $\sqrt{\beta}$, atunci:

$$\langle\varepsilon^{\mathrm{T}}\rangle = -\frac{\Lambda}{X}\left(\frac{\partial X}{\partial\beta\Lambda}\right)_V = -\beta^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left(\frac{1}{\beta^{\frac{1}{2}}}\right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT$$

Pentru o moleculă în mişcare liberă în trei dimensiuni, un calcul similar conduce la:

$$\langle\varepsilon^{\mathrm{T}}\rangle = \tfrac{3}{2}kT \tag{18)°}$$

Ambele concluzii sunt în concordanţă cu teorema clasică a echipartiţiei (vezi *Introducerea*), ceea ce înseamnă că energia medie a fiecărui termen pătratic din expresia energiei este $\frac{1}{2}kT$. În plus, faptul că energia medie este independentă de dimensiunile vasului este compatibil cu rezultatul termodinamic că energia internă a unui gaz perfect este independentă de volumul său (§5.1).

Energia medie de rotaţie

Energia medie de rotaţie a unei molecule liniare se obţine din funcţia de partiţie dată în ec. 10:

$$q^{R} = \sum_J (2J+1)\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon J(J+1)}, \qquad \text{cu} \qquad \varepsilon = hcB$$

La temperaturi scăzute ($T < \theta_R$), seria trebuie însumată termen cu termen, conducând la:

$$q^{\mathrm{R}} = 1 + 3\mathrm{e}^{-2\beta\varepsilon} + 5\mathrm{e}^{-6\beta\varepsilon} + \ldots$$

Prin urmare:

$$\langle\varepsilon^{\mathrm{R}}\rangle = \frac{\varepsilon(6\mathrm{e}^{-2\beta\varepsilon} + 30\mathrm{e}^{-6\beta\varepsilon} + \ldots)}{1 + 3\mathrm{e}^{-2\beta\varepsilon} + 5\mathrm{e}^{-6\beta\varepsilon} + \ldots}$$

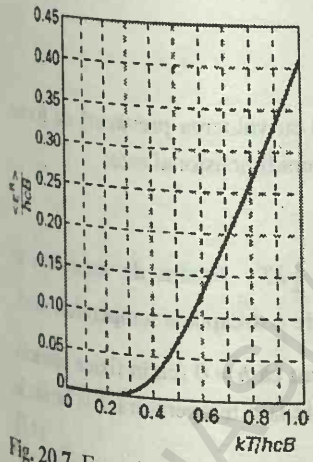


Fig. 20.7. Energia medie de rotaţie a unui rotator liniar nesimetric în funcţie de temperatură. La temperaturi ridicate ($T >> \theta_R$) energia creşte liniar cu temperatura, în concordanţă cu principiul echipartiţiei.

Această funcţie este reprezentată în Fig. 20.7.

La temperaturi ridicate ($T >> \theta_R$), q^{R} este dat de ec. 12, $q = 1/\sigma hc\beta B$ şi:

$$\langle\varepsilon^{\mathrm{R}}\rangle = -\frac{1}{q^{\mathrm{R}}}\left(\frac{\partial q^{\mathrm{R}}}{\partial\beta}\right)_V = \frac{1}{\beta} = kT \tag{19}$$

Acest rezultat de la temperaturi ridicate este de asemenea în concordanţă cu principiul echipartiţiei, întrucât expresia clasică pentru energia unui rotator liniar (§ 16.4) este:

$$E_K = \tfrac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \tfrac{1}{2} I_b \omega_b^2$$

(Nu există rotaţie în jurul liniei dintre atomi). Din principiul echipartiţiei rezultă că energia medie de rotaţie este $2 \times \tfrac{1}{2} kT = kT$.

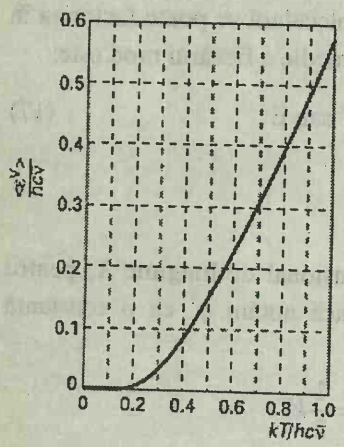


Fig. 20.8. Energia medie de vibraţie a unei molecule în aproximaţia armonică în funcţie de temperatură. La temperaturi ridicate ($T >> \theta_V$) energia creşte liniar cu temperatura, conform principiului echipartiţiei.

Energia medie de vibraţie

Funcţia de partiţie de vibraţie este dată de ec. 14. Întrucât q^V este independent de volum, rezultă că:

$$\frac{dq^V}{d\beta} = \frac{d}{d\beta}\left(\frac{1}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}\right) = \frac{hc\tilde{\nu}e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}{\left(1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}\right)^2}$$

şi deci că:

$$\langle \varepsilon^V \rangle = \frac{hc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1} \qquad (20)$$

Această formulă este exactă, cu excepţia energiei de zero de $\tfrac{1}{2} hc\tilde{\nu}$ care poate fi adăugată în partea dreaptă dacă este necesar. Variaţia energiei medii cu temperatura este ilustrată în Fig. 20.8.

Exemplul 20.7. *Deducerea formei unei expresii la temperatură ridicată*

Să se deducă expresia pentru energia medie a unui oscilator armonic la temperatură ridicată.

Metoda. "Temperatură ridicată" în acest context vibraţional înseamnă $T >> \theta_V$ sau $\beta hc\tilde{\nu} << 1$. Funcţiile exponenţiale pot fi dezvoltate şi se neglijează termenii superiori.

Rezolvare. Din ec. 20 rezultă:

$$\langle \varepsilon^V \rangle = \frac{hc\tilde{\nu}}{(1+\beta hc\tilde{\nu}+\ldots)-1} \approx \frac{1}{\beta} = kT$$

Comentariu. Energia medie kT este în concordanţă cu valoarea prevăzută de forma clasică a echipartiţiei, întrucât energia unui oscilator unidimensional este:

$$E = \tfrac{1}{2} m v_x^2 + \tfrac{1}{2} k x^2$$

iar energia medie a fiecărui termen pătratic este $\tfrac{1}{2} kT$. Notăm de asemenea că expresia completă, reprezentată în Fig. 20.8, tinde spre o dreaptă la temperaturi mari.

Exerciţiul E20.7. Se presupune că în mod fals credem că $h = 0$ (ca în fizica clasică). Să se calculeze energia medie a unui oscilator armonic la o temperatură T la limita în care $h \to 0$. [kT]

20.4. Capacităţi calorice

Capacitatea calorică la volum constant se defineşte astfel:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (21a)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Derivata în raport cu temperatura poate fi convertită într-o derivată în raport cu β folosind:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T}\times\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}=-\frac{1}{kT^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}=-k\beta^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}$$

Prin urmare, o definiţie echivalentă este:

$$C_V=-k\beta^2\left(\frac{\partial U}{\partial\beta}\right)_V \qquad (21b)$$

Întrucât energia internă a unui gaz perfect este o sumă de contribuţii, capacitatea calorică este de asemenea o sumă de contribuţii de la fiecare mod şi contribuţia modului M este:

$$C_V^{\mathrm{M}}=N\left(\frac{\partial\langle\varepsilon^{\mathrm{M}}\rangle}{\partial T}\right)_V=-Nk\beta^2\left(\frac{\partial\langle\varepsilon^{\mathrm{M}}\rangle}{\partial\beta}\right)_V \qquad (21c)$$

Contribuţii individuale

Temperatura este întotdeauna suficient de mare (atâta timp cât gazul se află deasupra temperaturii sale de condensare) pentru ca energia medie de translaţie să fie $\frac{3}{2}kT$, conform valorii echipartiţiei. Prin urmare, capacitatea calorică molară la volum constant este:

$$C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{T}}=N_{\mathrm{A}}\frac{\mathrm{d}(\frac{3}{2}kT)}{\mathrm{d}T}=\tfrac{3}{2}R \qquad (22)^{\circ}$$

Translaţia este singurul mod de mişcare al unui gaz monoatomic şi atunci:

$$C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{T}}=\tfrac{3}{2}R=12{,}47\ \mathrm{J\ K^{-1}mol^{-1}}$$

Acesta este un rezultat foarte exact: heliul, de exemplu, are această valoare pe un domeniu de 2000 K. S-a arătat în §3.3 că pentru un gaz perfect capacitatea calorică molară la presiune constantă este legată de $C_{V,\mathrm{m}}$ prin:

$$C_{p,\mathrm{m}}=C_{V,\mathrm{m}}+R$$

Se poate deci conchide imediat că, pentru un gaz perfect:

$$C_{p,\mathrm{m}}=\tfrac{5}{2}R=20{,}78\ \mathrm{J\ K^{-1}mol^{-1}}$$

şi că:

$$\gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{5}{3} \qquad (23)^{\circ}$$

Când temperatura este suficient de ridicată pentru a excita rotaţiile moleculelor (când $T>>\theta_R$), se poate folosi valoarea echipartiţiei $\langle\varepsilon^{\mathrm{R}}\rangle=kT$ (pentru un rotator liniar) pentru a obţine:

$$C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{R}}=R$$

Pentru molecule neliniare, energia de rotaţie medie creşte la $\frac{3}{2}kT$ şi deci capacitatea calorică molară de rotaţie creşte la $\frac{3}{2}R$ când $T>>\theta_{\mathrm{R}}$. Când temperatura este foarte scăzută, este ocupată numai starea de rotaţie cea mai joasă, iar rotaţiile nu contribuie la capacitatea calorică ($C_V^{\mathrm{R}}=0$). La temperaturi intermediare se poate calcula capacitatea calorică de rotaţie prin

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

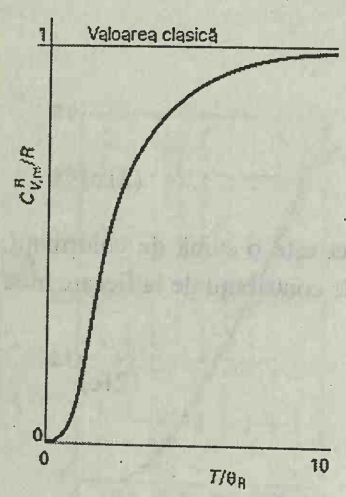


Fig. 20.9. Dependenţa de temperatură a contribuţiei rotaţiei la capacitatea calorică a unei molecule liniare.

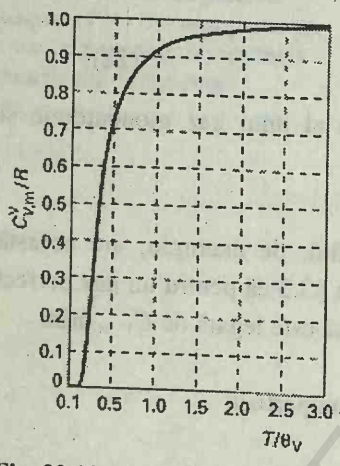


Fig. 20.10. Dependenţa de temperatură a capacităţii calorice de vibraţie a unei molecule în aproximaţia armonică, folosind ec. 24. Se constată că pentru temperaturi peste θ_V capacitatea calorică se situează în cadrul a 10 procente din valoarea sa clasică.

derivarea ecuaţiei pentru $\langle \varepsilon^R \rangle$ obţinută anterior. Expresia rezultată, reprezentată în Fig. 20.9, arată creşterea contribuţiei de la zero (când $T = 0$) la valoarea echipartiţiei (când $T >> \theta_R$). Întrucât contribuţia translaţiei este întotdeauna prezentă, capacitatea calorică molară a unui gaz de molecule diatomice ($C^T_{V,m} + C^R_{V,m}$) este de aşteptat să crească peste 12,5 J $K^{-1}mol^{-1}$ la creşterea temperaturii, peste θ_R.

Vibraţiile moleculare contribuie la capacitatea calorică, dar numai când temperatura este destul de mare pentru a fi semnificativ excitate. Conform echipartiţiei, energia medie este kT pe fiecare mod şi deci contribuţia maximă la capacitatea calorică molară este R. Cu toate acestea, rareori vibraţiile sunt înalt excitate pentru a fi valabilă echipartiţia şi este mai adecvată folosirea expresiei complete pentru capacitatea calorică de vibraţie, care se obţine prin derivarea ec. 20:

$$C^V_{V,m} = Rf^2, \qquad \text{unde } f = \frac{\theta_V}{T}\left\{\frac{e^{-\theta_V/2T}}{1-e^{-\theta_V/T}}\right\} \tag{24}$$

În această expresie $\theta_V = hc\tilde{\nu}/k$ este temperatura caracteristică de vibraţie.

Curba din Fig. 20.10 arată dependenţa de temperatură a capacităţii calorice de vibraţie. Se constată că numai la temperaturi puţin peste temperatura de vibraţie, capacitatea calorică este apropiată de valoarea sa de echipartiţie.

Capacitatea calorică totală

Capacitatea calorică totală a unui sistem este suma tuturor contribuţiilor (Fig. 20.11). Când este valabilă echipartiţia (la temperaturi mult deasupra temperaturii caracteristice a modului, $T >> \theta_M$) se poate estima capacitatea calorică prin calcularea numărului de moduri active.

În gaze, toate cele trei moduri de translaţie sunt întotdeauna active şi contribuie cu $\frac{3}{2}R$ la capacitatea calorică molară. Dacă se notează numărul de moduri de rotaţie active cu ν_R* (astfel că pentru majoritatea moleculelor la temperaturi normale ν_R* = 2 pentru molecule liniare şi ν_R* = 3 pentru molecule neliniare), atunci contribuţia rotaţiei este $\frac{1}{2}\nu_R$*R. Dacă temperatura este destul de mare pentru ca ν_V* moduri de vibraţie să fie active, contribuţia vibraţiei la capacitatea calorică este ν_V*R. În majoritatea cazurilor ν_V* ≈ 0. Prin urmare, capacitatea calorică molară totală este:

$$C_{V,m} = \tfrac{1}{2}(3 + \nu_R{}^* + 2\nu_V{}^*)R \tag{25}$$

Exemplul 20.8. *Evaluarea capacităţii calorice molare a unui gaz*

Să se evalueze capacitatea calorică molară la volum constant pentru vaporii de apă la 100°C. Numerele de undă de vibraţie sunt date în exemplul 20.5; constantele de rotaţie ale moleculelor sunt 27,9; 14,5 şi 9,3 cm^{-1}.

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

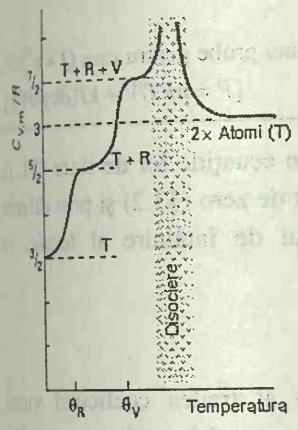


Fig. 20.11. Dependenţa generală de temperatură a capacităţii calorice a unei molecule diatomice. Fiecare mod devine activ când este depăşită temperatura sa caracteristică. Capacitatea calorică devine foarte mare când molecula disociază pentru că energia este folosită pentru a produce disocierea şi nu pentru a creşte temperatura. Apoi scade iar doar la valoarea corespunzătoare translaţiei atomilor.

Metoda. Trebuie să stabilim dacă modurile de rotaţie şi de vibraţie sunt active prin calcularea temperaturilor lor caracteristice din datele de mai sus (pentru aceasta se foloseşte $hc/k = 1{,}439$ cm K).

Rezolvare. Temperaturile caracteristice (în numere rotunjite) pentru vibraţii sunt 5300 K, 2300 K şi 5400 K şi deci vibraţiile sunt inactive la 373 K. Cele trei moduri de rotaţie au temperaturile caracteristice: 40 K, 21 K şi 13 K şi deci sunt complet activate, ca şi cele trei moduri de translaţie. Contribuţia translaţiei este $\frac{3}{2}R = 12{,}5$ J $K^{-1}mol^{-1}$. Rotaţiile total active mai contribuie cu 12,5 J $K^{-1}mol^{-1}$. Prin urmare se prevede o valoare apropiată de 25 J $K^{-1}mol^{-1}$.

Comentariu. Valoarea experimentală este 26,1 J $K^{-1}mol^{-1}$. Diferenţa se datoreşte probabil abaterilor de la comportarea de gaz perfect.

Exerciţiul E20.8. Să se evalueze capacitatea calorică molară la volum constant a I_2 gazos la 25°C ($B = 0{,}037$ cm^{-1}). [21 J $K^{-1}mol^{-1}$]

20.5. Ecuaţii de stare

Funcţia de partiţie canonică Q este o funcţie de volumul şi de temperatura sistemului şi de numărul de molecule pe care-l conţine. Prin urmare, ec. 3 pentru presiune redată prin funcţia de partiţie are forma:

$$p = f(n, V, T)$$

Adică, ec. 3 este o ecuaţie de stare. Relaţia dintre p şi Q este deci o cale foarte importantă către ecuaţiile de stare ale gazelor reale în funcţie de forţele intermoleculare, pentru că acestea pot fi construite prin Q.

Exemplul 20.9. *Deducerea unei ecuaţii de stare*

Să se deducă legea generală a gazelor perfecte din funcţia de partiţie canonică.

Metoda. Ecuaţia 3 are forma unei expresii pentru p în funcţie de variabilele de care depinde Q. Prin urmare, trebuie să substituim formula explicită a lui Q pentru un gaz de molecule indiscernabile, independente (vezi tabelul 19.1).

Rezolvare. Pentru un gaz perfect de molecule independente, folosim $Q = q^N/N!$ cu $q = V/\Lambda^3$:

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T = \frac{kT}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_T =$$

$$= nRT \times \frac{\Lambda^3}{V} \times \frac{1}{\Lambda^3} = \frac{nRT}{V}$$

Pentru deducerea acestei relaţii s-a folosit:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\Lambda^3}$$

şi $NkT = nN_Akt = nRT$.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Comentariu. Acest calcul poate fi privit ca o altă cale pentru deducerea semnificaţiei pentru $\beta = 1/kT$.

Exerciţiul E20.9. Să se deducă ecuaţia de stare a unei probe pentru care $Q = q^N f/N!$, unde f depinde de volum. $[P = nRT/V + kT(\partial \ln f/\partial V)_T]$

Gazele reale diferă de gazele perfecte prin ecuaţiile lor de stare (§1.3), existenţa coeficientului Joule-Thompson diferit de zero (§3.2) şi prin diferite proprietăţi de transport (capitolul 24). Locul de întâlnire al teoriei cu experienţa este ecuaţia de stare virială:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \ldots$$

unde B este al doilea coeficient virial, C - al treilea coeficient virial. Coeficienţii viriali variază cu temperatura. În paragraful următor vom schiţa cum se corelează B de funcţia de partiţie canonică.

Energia cinetică totală a unui gaz molecular este suma energiilor cinetice ale moleculelor individuale, chiar în prezenţa interacţiunilor dintre ele. Prin urmare, într-un gaz real funcţia de partiţie canonică se factorizează într-o parte provenind din energia cinetică, care este aceeaşi ca pentru un gaz perfect şi un factor numit **integrala de configuraţie** Z, care depinde de potenţialele intermoleculare. Atunci se va scrie:

$$Q = \frac{Z}{\Lambda^{3N}} \tag{26}$$

Pentru un gaz perfect:

$$Z = \frac{V^N}{N!} \tag{27}$$

pentru că Q este atunci funcţia de partiţie pentru o colecţie de particule care nu interacţionează. Pentru un gaz real, Z este legat de energia potenţială totală V_N de interacţiune a tuturor particulelor prin:

$$Z = \frac{1}{N!}\int e^{-\beta V_N} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \ldots d\boldsymbol{r}_N \tag{28}$$

JUSTIFICARE

Nu vom justifica în detaliu forma ec. 28, dar vom verifica în schimb că această expresie conduce la funcţia de partiţie a gazului perfect când nu există interacţiuni, dacă:

$V_N = 0$ şi $e^{-\beta V_N} = 1$

Rezultă atunci că:

$$Z = \frac{1}{N!}\int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \ldots d\boldsymbol{r}_N = \frac{V^N}{N!}$$

întrucât $\int d\boldsymbol{r} = V$, unde V este volumul containerului.

Dacă se consideră numai interacţiunile dintre perechi de particule, integrala de configuraţie se simplifică la:

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITARY LIBRARY

$$Z_2 = \frac{1}{2}\int e^{-V_2/kT} dr_1 dr_2 \qquad (29)$$

Al doilea coeficient virial atunci devine:

$$B = -\frac{N_A}{2V}\int f dr_1 dr_2, \qquad \text{unde } f = e^{-V_2/kT} - 1 \qquad (30a)$$

Mărimea f este **funcţia f a lui Mayer**: ea este zero când cele două particule sunt atât de depărtate încât $V_2 = 0$. Când interacţiunea intermoleculară depinde numai de distanţa r dintre particule şi nu depinde de orientarea lor relativă, ca în interacţiunea atomilor cu înveliş închis şi în moleculele octaedrice şi tetraedrice, ec. 30a se simplifică la:

$$B = -2\pi N_A \int_0^\infty f r^2 dr \qquad (30b)$$

Integrala poate fi evaluată (de obicei numeric) prin substituţia unei expresii pentru energia potenţială intermoleculară.

Energiile potenţiale intermoleculare sunt discutate mai în detaliu în capitolul 22, unde sunt dezvoltate mai multe expresii pentru ele. În acest stadiu, se poate ilustra modul de folosire al ecuaţiei 30 prin considerarea **potenţialului sferei rigide**, care este infinit când distanţa r dintre cele două molecule este mai mică sau egală cu o anumită valoare σ şi este zero pentru distanţe mai mari. Atunci:

$e^{-\beta V_2} = 0 \quad f = -1 \quad$ când $\quad r \le \sigma$ (şi $V_2 = \infty$)

$e^{-\beta V_2} = 1 \quad f = 0 \quad$ când $\quad r > \sigma$ (şi $V_2 = 0$)

Din ec. 30b rezultă că al doilea coeficient virial este:

$$B = 2\pi N_A \int_0^\sigma r^2 dr = \tfrac{2}{3}\pi N_A \sigma^3$$

În §1.5 s-a arătat că termenul din ecuaţia de stare van der Waals care reprezintă partea de repulsie a sferelor rigide a potenţialului de interacţiune (adică b) a contribuit la B exact în acest mod.

Calculul lui B descris aici ridică problema dacă se poate găsi un potenţial care, prin evaluarea coeficienţilor viriali, conduce la ecuaţia de stare van der Waals. Se poate găsi un astfel de potenţial: el constă dintr-un miez repulsiv al sferei rigide şi o regiune atractivă, difuză, de distanţă lungă. Al doilea coeficient virial odată calculat pentru un potenţial intermolecular dat, este posibil să se calculeze şi alte proprietăţi termodinamice care depind de forma potenţialului. De exemplu, se poate calcula coeficientul Joule-Thompson izoterm, μ_T (§3.2), din relaţia termodinamică:

$$\lim_{p\to 0} \mu_T = B - T\frac{dB}{dT}$$

iar din acest rezultat se poate calcula coeficientul Joule-Thompon, folosind ec. 13 din §3.2.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

20.6. Entropii reziduale

Entropiile pot fi calculate din date spectroscopice; de asemenea ele pot fi măsurate şi experimental (§4.4). În multe cazuri există o bună concordanţă, dar unele entropii experimentale sunt mai mici decât valorile calculate. Una din cauze este că determinarea experimentală n-a putut ţine seama de vreo tranziţie de fază. Alta este că mai persistă o oarecare dezordine în solid chiar la $T = 0$. Entropia la $T = 0$ este mai mare decât zero şi se numeşte **entropie reziduală**.

Originea şi mărimea entropiei reziduale poate fi explicată considerând un cristal compus din molecule AB, unde A şi B sunt atomi similari (ca CO, cu moment de dipol electric foarte mic). Ar putea exista o diferenţă foarte mică între ...ABABABAB..., ...ABBABAAB... şi alte aranjamente dezordonate, în care moleculele adoptă orientări la întâmplare în solid.

Entropia provenită din dezordinea reziduală poate fi calculată uşor folosind formula lui Boltzmann $S = k\ln W$. Pentru aceasta, presupunem că două orientări sunt egal probabile şi că proba constă din N molecule. Întrucât aceeaşi energie poate fi realizată în 2^N moduri diferite (pentru că fiecare moleculă poate lua oricare din cele două orientări), numărul total de moduri de a realiza aceeaşi energie este $W = 2^N$. Rezultă că:

$$S = k\ln 2^N = Nk\ln 2 = nR\ln 2$$

Prin urmare, se poate aştepta o entropie molară reziduală de $R\ln 2 = 5{,}8$ $\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$ pentru solide compuse din molecule care pot adopta două orientări la $T = 0$. Dacă sunt posibile s orientări, atunci entropia molară reziduală va fi:

$$S_m = R\ln s \qquad (31)$$

O moleculă de $FClO_3$, de exemplu, poate adopta patru orientări cu aproape aceeaşi energie, iar entropia reziduală calculată de $R\ln 4 = 11.5$ $\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$ este în bună concordanţă cu valoarea experimentală (10,1 $\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$). Pentru CO, entropia reziduală măsurată este 5 $\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$, care este apropiată de $R\ln 2$, valoare aşteptată de la o structură dezordonată de forma ...CO CO OC CO OC OC... .

Entropia reziduală a gheţii este 3,4 $\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$. Acestă valoare poate fi explicată prin structura cu punţi de hidrogen a solidului. Fiecare atom de O este înconjurrat tetraedric de patru atomi de H, dintre care doi sunt legaţi prin legături σ scurte, iar ceilalţi doi prin legături de hidrogen lungi (Fig. 20.12). Dezordinea se referă la care anume două legături din patru sunt scurte şi o analiză aproximativă conduce la $S_m(0) \approx R\ln\frac{3}{2} = 3{,}4$ $\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$, în bună concordanţă cu valoarea experimentală.

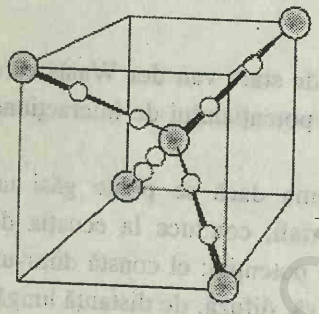


Fig. 20.12. Poziţiile posibile ale atomilor de H în jurul unui atom de O central într-un cristal de gheaţă sunt indicate prin sfere. Numai una din poziţii pe fiecare legătură poate fi ocupată de un atom şi doi atomi de H trebuie să fie apropiaţi de atomul de O, iar alţi doi atomi de H trebuie să fie la distanţă de el.

JUSTIFICARE

Considerăm o probă de gheaţă care constă din N molecule de H_2O. Fiecare din cei $2N$ atomi de H poate exista într-una din două poziţii: fie aproape, fie departe de un atom de O (cum se indică în Fig. 20.12). Există

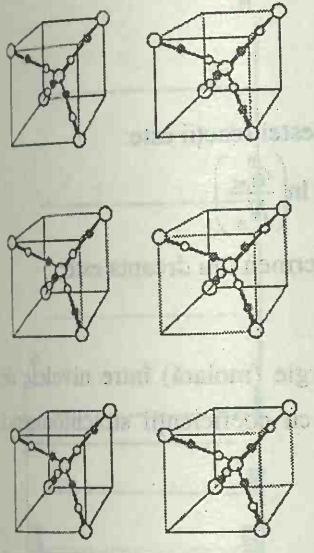


Fig. 20.13. Cele şase aranjamente posibile ale atomilor de H în poziţiile indicate în Fig. 20.12.

prin urmare 2^{2N} aranjamante posibile. Nu toate aceste aranjamente sunt permise. Într-adevăr, din cele $2^4 = 16$ moduri de aranjare a patru atomi de H în jurul unui atom de O, numai şase au două legături scurte şi două distanţe OH lungi şi deci sunt permise (Fig. 20.13). Prin urmare, numărul de aranjamente permise este:

$$W = 2^{2N} \times \left(\frac{6}{16}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N$$

20.7. Constante de echilibru

Energia Gibbs a unui sistem de molecule independente este dată de ec.8:

$$G - G(0) = -nRT \ln\left(\frac{q_m}{N_A}\right)^n$$

unde q_m este funcţia de partiţie molară, q/n.Constanta de echillibru K a unei reacţii este legată de energia Gibbs standard a reacţiei prin:

$$\Delta_r G^\theta = -RT\ln K$$

Pentru a calcula constanta de echilibru, trebuie să combinăm aceste două ecuaţii. Vom considera reacţiile în fază gazoasă, în care constanta de echilibru se exprimă prin presiunile parţiale ale reactanţilor şi produşilor.

Relaţia între K şi funcţia de partiţie

Pentru a găsi expresia energiei Gibbs de reacţie standard avem nevoie de expresiile pentru energiile Gibbs molare standard, G^θ/n ale fiecărei specii. Pentru aceste expresii avem nevoie de valoarea funcţiei de partiţie molare, când $p = p^\theta$ (unde p^θ = 1 bar): această **funcţie de partiţie molară standard** se va nota q_m^θ. Întrucât numai componenta de translaţie depinde de presiune, se poate găsi q_m^θ prin evaluarea funcţiei de partiţie înlocuind V cu V_m^θ şi $V_m^\theta = RT/p^\theta$. Pentru un component J rezultă că:

$$G_{J,m}^\theta = G_{J,m}^\theta(0) - RT \ln\left(\frac{q_{J,m}^\theta}{N_A}\right) \qquad (32)^\circ$$

unde $q_{J,m}^\theta$ este funcţia de partiţie molară standard a speciei J. Combinând aceste expresii (cum se arată în *Justificarea* de mai jos) se găseşte pentru constanta de echilibru a unei reacţii generale expresia:

$$K = \prod_J \left(\frac{q_J^\theta}{N_A}\right)^{\nu_J} \times e^{-\Delta E_0/RT} \qquad (33)^\circ$$

unde Π desemnează produsul din factorii care urmează[1], iar ΔE_0 este diferenţa de energie între stările fundamentale ale produşilor şi reactanţilor (acest termen este definit mai precis în *Justificare*).

[1] Adică: $\prod_J x_J = x_1 \times x_2 \times x_3 \times \ldots$

JUSTIFICARE

Considerăm reacţia generală:

$$0 = \sum_J \nu_J J$$

Energia Gibbs de reacţie molară standard a acestei reacţii este:

$$\Delta_r G^\theta = \sum_J \nu_J G^\theta_{J,m} = \sum_J \nu_J G^\theta_{J.m}(0) - RT \sum_J \nu_J \ln\left(\frac{q^\theta_{J.m}}{N_A}\right)$$

Pentru un gaz perfect[2] $G(0) = U(0)$ şi primul termen din dreapta este:

$$\sum_J \nu_J G^\theta_{J.m}(0) = \Delta_r G^\theta(0) = \Delta_r U^\theta(0)$$

Mărimea $\Delta_r U^\theta(0)$ este diferenţa de energie (molară) între nivelele de zero ale reactanţilor şi produşilor (înmulţite cu coeficienţii stoichiometrici respectivi) şi se scrie normal ΔE_0:

$$\Delta E_0 = \sum_J \nu_J U^\theta_J(0)$$

Un exemplu de aplicare a acestei formule urmează imediat după acestă *Justificare*.

Pentru ultima parte a calculului se scrie:

$$\Delta_r G^\theta = \Delta E_0 - RT \sum_J \ln\left(\frac{q^\theta_{J.m}}{N_A}\right)^{\nu_J} = -RT\left\{-\frac{\Delta E_0}{RT} + \ln \prod_J \left(\frac{q^\theta_{J.m}}{N_A}\right)^{\nu_J}\right\}$$

Pentru a doua egalitate s-a folosit faptul că suma logaritmilor este egală cu logaritmul produsului[3].

Se poate acum obţine o expresie a lui K, prin compararea acestei ecuaţii cu $\Delta_r G^\theta = -RT \ln K$:

$$\ln K = -\frac{\Delta E_0}{RT} + \ln \prod_J \left(\frac{q^\theta_{J.m}}{N_A}\right)^{\nu_J}$$

Această expresie se rearanjează uşor în ec. 33 luând în ambele părţi antilogaritmii.

Exemplul 20.10. *Calcularea diferenţei de energie a reacţiei*

Să se calculeze ΔE_0 pentru reacţia:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

Metoda. Mai întâi se scrie reacţia în forma 0 = sumă de specii şi se precizează coeficienţii stoichiometrici. Se folosesc apoi aceste numere în expresia:

$$\Delta E_0 = \sum_J \nu_J U^\theta_J(0)$$

[2] Aceasta rezultă din: $G = H - TS = U + pV - TS = U + nRT - TS = U$ la $T = 0$

[3] Adică: $\ln x_1 + \ln x_2 + \ln x_3 + \ldots = \ln(x_1 x_2 x_3 \ldots)$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

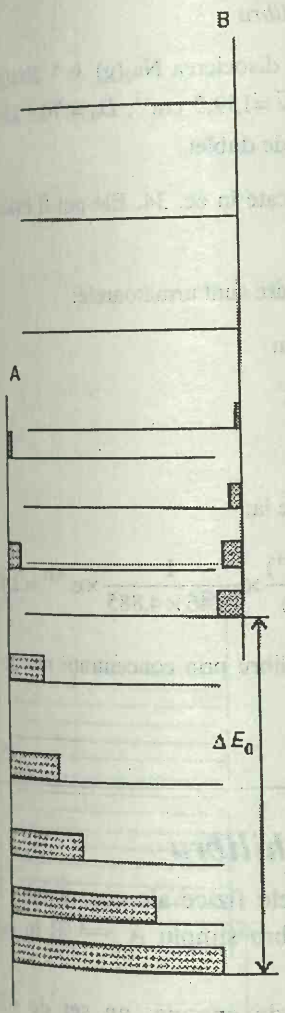


Fig. 20.14. Aranjarea nivelelor de energie A şi B. La echilibru toate nivelele sunt accesibile, iar compoziţia de echilibru a sistemului reflectă distribuţia generală Boltzmann a populaţiilor. Când ΔE_0 creşte, predomină A.

Energiile interne pot fi exprimate faţă de energiile interne (la $T = 0$) ale atomilor liberi şi deci prin energiile de disociere D_0 ale speciilor.

Rezolvare. Ecuaţia chimică pentru reacţie se poate scrie astfel:

$$0 = 2NH_3(g) - N_2(g) - 3H_2(g)$$

Rezultă că:

$$\Delta E_0 = 2U(NH_3) - U(N_2) - 3U(H_2) =$$

$$= 2\times3\times D_0(N{-}H) - D_0(N{\equiv}N) - 3\times D_0(H{-}H)$$

Exerciţiul E20.10. Să se exprime ΔE_0 pentru reacţia $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$ în funcţie de energiile de disociere a legăturilor.

$[\Delta E_0 = 2D_0(O{-}H) - 2D_0(H{-}H) - D_0(O{=}O)]$

Echilibrul de disociere

Se va aplica ec. 33 la un echilibru în care o moleculă diatomică X_2 disociază în atomii săi: $X_2(g) \rightleftharpoons 2X(g)$.

Ecuaţia chimică este:

$0 = 2X(g) - X_2(g)$ $\quad \nu(X) = 2 \qquad \nu(X_2) = -1$

Prin urmare, constanta de echilibru este:

$$K = \prod_J a_J^{\nu_J} = \prod_J \left(\frac{p_J}{p^\theta}\right)^{\nu_J} = \left(\frac{p_X}{p^\theta}\right)^2 \left(\frac{p_{X_2}}{p^\theta}\right)^{-1} = \frac{p_X^2}{p_{X_2} p^\theta}$$

Ecuaţia 33 dă relaţia acestei constante generale de echilibru cu funcţiile de partiţie ale speciilor implicate în reacţie:

$$K = \left(\frac{q^\theta_{X,m}}{N_A}\right)^2 \left(\frac{q^\theta_{X_2,m}}{N_A}\right)^{-1} e^{-\Delta E_0/RT} = \left(\frac{q^{\theta 2}_{X,m}}{q^\theta_{X_2,m} N_A}\right) e^{-\Delta E_0/RT} \qquad (34)^\circ$$

În această expresie, ΔE_0 este energia de disociere D_0 a moleculei:

$$\Delta E_0 = 2U(X) - U(X_2) = D_0(X_2)$$

Funcţiile de partiţie molare ale atomilor X se corelează numai cu mişcarea lor de translaţie şi degenerarea electronică:

$$q^\theta_{X,m} = g_X \frac{V^\theta_m}{\Lambda^3_X} \qquad \text{cu} \qquad V^\theta_m = \frac{RT}{p^\theta}$$

Molecula diatomică X_2 are şi grade de libertate de rotaţie şi vibraţie şi deci funcţia de partiţie molară standard este:

$$q^\theta_{X_2,m} = g_{X_2} q^R_{X_2} q^V_{X_2} \frac{V^\theta_m}{\Lambda^3_{X_2}}$$

Constanta de echilibru este:

$$K = \frac{g_X^2}{g_{X_2}} \times \frac{\Lambda^3_{X_2} V^\theta_m}{\Lambda^6_X N_A} \times \frac{1}{q^R_{X_2} q^V_{X_2}} \times e^{-D_0/RT}$$

Toate mărimile din această expresie se pot calcula din date spectroscopice.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Exemplul 20.11. *Evaluarea unei constante de echilibru*

Să se evalueze constanta de echilibru pentru disocierea $Na_2(g) \rightleftharpoons 2Na(g)$ la 1000 K din următoarele date: $B = 0{,}1547\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu} = 159{,}2\ cm^{-1}$, $D_0 = 70{,}4\ kJ/mol$ (0,73 eV). Atomii de sodiu au termen fundamental de dublet.

Metoda. Funcţiile de partiţie necesare sunt specificate în ec. 34. Ele pot fi evaluate folosind expresiile din tabelul 20.2.

Rezolvare. Funcţiile de partiţie şi alte mărimi necesare sunt următoarele:

$\Lambda(Na_2) = 8{,}14\ pm$ $\quad$ $\Lambda(Na) = 11{,}5\ pm$

$q^R(Na_2) = 2246$ $\quad$ $q^V(Na_2) = 4{,}885$

$g(Na) = 2$ $\quad$ $g(Na_2) = 1$

Atunci, cu $V_m^\theta = 8{,}206\times10^{-2}\ m^3mol^{-1}$, ec. 34 conduce la:

$$K = 4\times\frac{(8{,}14\times10^{-12}\ m)\times(8{,}026\times10^{-2}\ m^3mol^{-1})}{(1{,}15\times10^{-11}\ m)^6\times(6{,}022\times10^{23}\ mol^{-1})}\times\frac{1}{2246\times4{,}885}\times e^{-8{,}47} = 2{,}42$$

Comentariu. Pentru exprimarea constantei de echilibru prin concentraţii molare se foloseşte $[J] = p_J/RT$.

Exerciţiul E20.11. Să se evalueze K la 1500 K. [52]

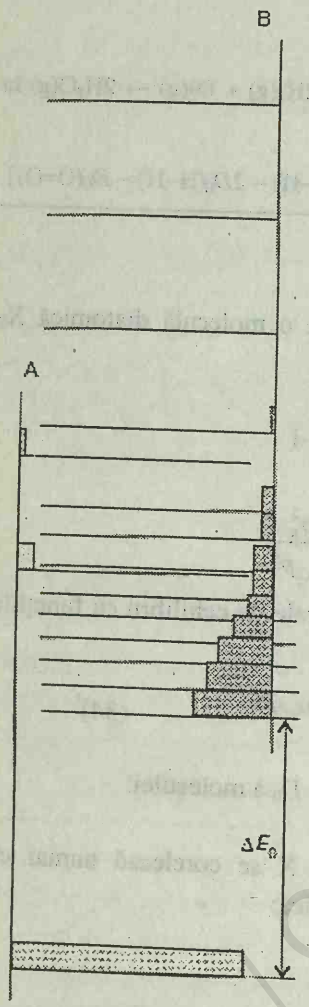


Fig. 20.15. Este important să se ia în considerare densităţile stărilor moleculare. Chiar dacă B ar putea fi situat mult deasupra lui A ca energie (adică ΔE_0 este mare şi pozitiv), B poate avea atâtea stări încât populaţia lor totală să predomine în amestec. În termenii termodinamicii clasice, trebuie luate în considerare atât entropiile, cât şi entalpiile când se studiază echilibrele.

Contribuţii la constanta de echilibru

Suntem în măsură acum să apreciem bazele fizice ale constantelor de echilibru. Pentru aceasta considerăm un echilibru simplu $A \rightleftharpoons B$ în fază gazoasă.

Fig. 20.14 indică două seturi de nivele de energie; un set de stări aparţine lui A, iar celălat aparţine lui B. Populaţiile stărilor sunt date de distribuţia Boltzmann şi sunt independente de faptul că una din stări aparţine lui A sau lui B. Prin urmare, putem imagina o singură distribuţie Boltzmann răspândită, fără deosebire, pe cele două seturi de stări. Dacă distanţele nivelelor lui A şi B sunt similare (ca în Fig. 20.14), iar B este situat deasupra lui A, atunci diagrama prevede că A va fi dominant în amestecul de reacţie. Dacă însă B are o densitate mai mare de stări (adică un număr mai mare de stări într-un domeniu dat de energie, ca în Fig. 20.15), atunci, chiar dacă energia sa de zero este situată deasupra lui A, speciile B ar mai putea fi încă predominante la echilibru.

Este destul de uşor de arătat (vezi *Justificarea* care urmează) că raportul numărului de molecule A şi B la echilibru este dat de:

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{q_B}{q_A}e^{-\Delta E_0/RT} \qquad (35a)$$

şi, prin urmare, constanta de echilibru a reacţiei este:

$$K = \frac{q_B}{q_A}e^{-\Delta E_0/RT} \qquad (35b)$$

aşa cum s-ar fi obţinut din ec. 33[4].

JUSTIFICARE

Populaţia într-o stare i a sistemului compus (A + B) este:

$$n_i = N\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q}$$

unde N este numărul total de molecule. Numărul total de molecule A este suma acestor populaţii luată peste stările care aparţin lui A; aceste stări se notează a, cu energiile ε_a. Numărul total de molecule B este suma peste stările care aparţin lui B; aceste stări, notate cu b, au energiile ε'_b (vom explica imediat primul de pe ε'_b):

$$N_A = \sum_a n_a = \frac{N}{q}\sum_a e^{-\beta\varepsilon_a} \qquad N_B = \sum_b n_b = \frac{N}{q}\sum_b e^{-\beta\varepsilon'_b}$$

Suma peste stările A este chiar funcţia sa de partiţie q_A, deci:

$$N_A = N \times \frac{q_A}{q}$$

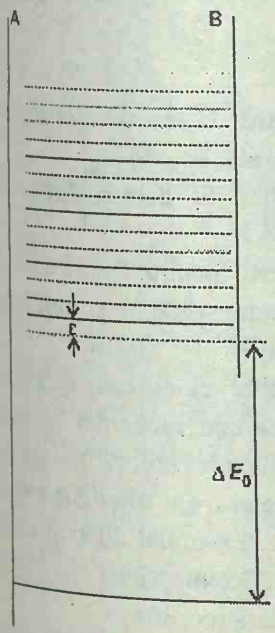


Fig. 20.16. Modelul folosit pentru examinarea efectelor distanţei dintre nivelele de energie şi densităţilor stărilor asupra echilibrului. B predomină atâta timp cât ΔE_0 nu este prea mare.

Suma peste stările B este tot o funcţie de partiţie, dar energiile sunt măsurate din starea fundamentală a întregului sistem, care este starea fundamentală a lui A. Dar, pentru că $\varepsilon'_b = \varepsilon_b + \Delta\varepsilon_0$, unde $\Delta\varepsilon_0$ este diferenţa energiilor de zero (Fig. 20.14),

$$N_B = \frac{N}{q}\sum_b e^{-\beta(\varepsilon_b+\Delta\varepsilon_0)} = \frac{N}{q}\sum_b \left(e^{-\beta\varepsilon_b}\right)e^{-\beta\Delta\varepsilon_0} = N \times \frac{q_B}{q}e^{-\Delta E_0/RT}$$

Trecerea de la $\Delta\varepsilon_0/k$ la $\Delta E_0/R$ din ultima etapă reprezintă transformarea energiilor moleculare în energii molare.

Constanta de echilibru a reacţiei A $\rightleftharpoons$ B este proporţională cu numărul celor două tipuri de molecule. Prin urmare,

$$K = \frac{N_B}{N_A} = \frac{q_B}{q_A}e^{-\Delta E_0/RT}$$

Ecuaţia 35 poate fi înţeleasă mult mai clar prin exagerarea trăsăturilor moleculare care contribuie la ea. Presupunem că A are doar un singur nivel accesibil, ceea ce înseamnă că $q_A = 1$ şi că B are un număr mare de nivele apropiate, echidistante (Fig. 20.16). Funcţia de partiţie a lui B este atunci:

$$q_B = \frac{kT}{\varepsilon}$$

În acest sistem model, constanta de echilibru este:

$$K = \frac{kT}{\varepsilon}e^{-\Delta E_0/RT} \qquad (36)$$

Când ΔE_0 este mare, predomină factorul exponenţial şi $K \approx 0$, adică foarte puţin B este prezent la echilibru. Când ΔE_0 este mic, dar încă pozitiv, K

[4] Pentru un echilibru A $\rightleftharpoons$ B, factorii V din funcţiile de partiţie se simplifică, iar apariţia lui q în locul lui q^θ nu are nici un efect. În cazul unei reacţii mai generale, trecerea de la q la q^θ ajunge la stadiul de convertire a presiunilor din K în numere de molecule.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA

poate depăşi 1 pentru că factorul kT/ε poate fi destul de mare pentru a depăşi valoarea mică a factorului exponenţial. Dimensiunea lui K reflectă atunci predominanţa lui B la echilibru, pe seama densităţii mari a stărilor sale. La temperaturi scăzute, $K \approx 0$ şi sistemul este practic în întregime format din A. La temperaturi mari, exponenţiala tinde spre 1 şi factorul preexponenţial este mare. Deci B devine predominant. Se vede că în această reacţie endotermă (endotermă pentru că B este situat deasupra lui A) o creştere de temperatură favorizează pe B, pentru că stările sale devin accesibile. Această comportare a fost deja semnalată în capitolul 9.

Modelul arată de asemenea de ce energia Gibbs G, şi nu entalpia, determină poziţia de echilibru. El arată că densitatea stărilor (şi deci entropia) fiecărei specii precum şi energiile lor relative determină distribuţia populaţiilor şi deci valoarea constantei de echilibru.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Calculul **energiei Helmholtz** şi a **presiunii** din funcţia de partiţie (ecuaţiile 2 şi 3).
2. Calculul **entalpiei** şi **energiei Gibbs** din funcţia de partiţie (ec. 4 şi 5).
3. Definirea **funcţiei de partiţie molare** (ec. 7).
4. Calculul **funcţiei de partiţie de translaţie** pentru o moleculă în fază gazoasă (ec. 9).
5. Semnificaţia **temperaturii caracteristice de rotaţie** a unei molecule şi folosirea ei pentru a stabili când este valabilă forma de temperaturi înalte a funcţiei de partiţie de rotaţie (ec. 11).
6. Calculul **funcţiei de partiţie de rotaţie** al unei molecule în fază gazoasă (ec. 12 şi 13).
7. Semnificaţia şi calculul **numărului de simetrie** al unei molecule (§20.2).
8. Calculul **funcţiei de partiţie de vibraţie** a unei molecule (ec. 14) şi forma sa de temperatură ridicată (ec.15).
9. Semnificaţia **temperaturii caracteristice de vibraţie** a unei molecule şi folosirea ei pentru a stabili când este valabilă forma de temperatură înaltă a funcţiei de vibraţie (ec. 15).
10. **Contribuţia electronică** la funcţia de partiţie şi **funcţia de partiţie totală** (ec. 16).
11. Calculul energiei Gibbs din date spectroscopice (exemplul 20.6).
12. Calculul **energiei medii** pentru fiecare mod de mişcare al unei molecule (§20.3) şi justificarea **principiului echipartiţiei.**
13. Calculul contribuţiei diferitelor moduri de mişcare la capacitatea calorică a unei probe din funcţia de partiţie (ec. 21c) şi evaluarea ei (ec. 25).
14. Deducerea **ecuaţiei de stare a unui gaz perfect** din funcţia de partiţie (exemplul 20.9) şi relaţia dintre **al doilea coeficient virial** şi energia potenţială intermoleculară (ec. 30).
15. Definiţia şi interpretarea **entropiei reziduale** a substanţelor dezordonate la $T = 0$ (ec. 31).
16. Calculul **constantei de echilibru** a unei reacţii în fază gazoasă cu funcţiile de partiţie ale reactanţilor şi produşilor (ec.33).
17. Interpretarea relaţiei dintre constanta de echilibru şi energia Gibbs de reacţie standard prin distribuţia nivelelor de energie ale reactanţilor şi produşilor (§20.7).

BCU CLUJ - BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

21 TEHNICI DE DIFRACŢIE

Structura cristalină
21.1. Reţele şi celule elementare
21.2. Identificarea planurilor reţelei

Difracţia de raze X
21.3. Legea lui Bragg
21.4. Metoda pulberilor
21.5. Difracţia de raze X în monocristal

Informaţii obţinute din analiza de raze X
21.6. Împachetarea sferelor identice: cristale metalice
21.7. Cristale ionice
21.8. Configuraţii absolute

Difracţie de electroni şi de neutroni
21.9. Difracţie de neutroni
21.10. Difracţie de electroni

Verificarea cunoştinţelor

În acest capitol revenim la tehnici folosite pentru determinarea structurii, dar accentul se pune pe aranjarea geometrică a atomilor şi distribuţia electronilor şi nu pe nivelele de energie ale moleculelor. Toate tehnicile descrise în acest capitol folosesc proprietăţile de difracţie ale undelor de către obiecte cu dimensiuni similare lungimii lor de undă. Cea mai importantă tehnică de acest gen este difracţia de raze X, care va fi prezentată în cea mai mare parte a acestui capitol.

Mai întâi se va arăta modul în care se descrie aranjarea ordonată a atomilor în cristale. Se va acorda o atenţie deosebită simetriei cristaline, pentru că aceasta simplifică tratarea, precum şi distanţelor dintre planele atomilor, importante în discutarea difracţiei. Vom considera apoi principiile de bază ale difracţiei de raze X şi se va arăta că dimensiunile celulelor elementare şi simetria lor pot fi deduse din experimente de difracţie de raze X, efectuate direct pe probe în pulbere. După aceea, ne vom concentra pe tehnica cea mai riguroasă, difracţia de raze X pe monocristal şi se va arăta cum pot fi interpretate intensităţile liniilor de difracţie prin distribuţia densităţii electronice dintr-o celulă elementară. Această tehnică ne permite să identificăm poziţiile atomilor şi să măsurăm lungimile legăturilor şi unghiurile dintre ele.

Vom examina apoi unele principii care guvernează structurile cristaline puse în evidenţă prin difracţie de raze X. În multe cazuri, o structură cristalină poate fi înţeleasă pe baza împachetării sferelor rigide de aceleaşi dimensiuni, de dimensiuni diferite şi fireşte de sarcini electrice opuse.

Se va arăta în cele din urmă că difracţia de neutroni şi difracţia de electroni prezintă asemănări cu difracţia de raze X, dar furnizează informaţii suplimentare.

O proprietate caracteristică a undelor este că interferă între ele, conducând la deplasare mai mare dacă maximele sau minimele coincid şi la deplasare mai mică dacă maximele coincid cu minimele (Fig. 21.1).

Conform teoriei electromagnetice clasice, intensitatea radiaţiei electromagnetice este proporţională cu pătratul amplitudinii undelor. Prin urmare, regiunile de interferenţă constructivă şi distructivă arată ca regiuni cu intensităţi amplificate şi diminuate.

CHEMISTRY LIBRARY

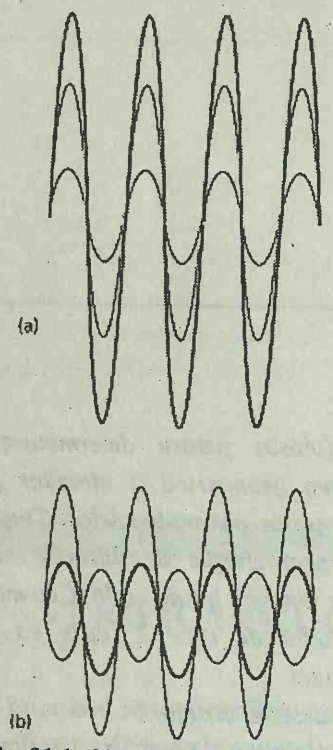


Fig. 21.1. Când două unde se află în aceeaşi regiune a spaţiului ele interferă. În funcţie de fazele lor relative ele pot interfera (a) constructiv, conducând la o amplitudine intensificată sau (b) distructiv, conducând la o amplitudine mai mică.

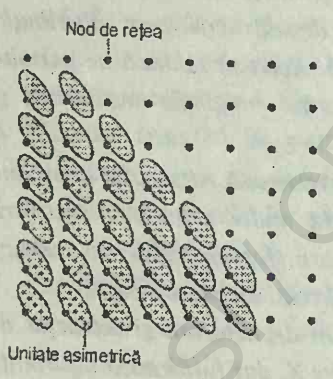


Fig. 21.2. Fiecare nod de reţea specifică poziţia unei unităţi asimetrice. Reţeaua cristalină este o aranjare de noduri de reţea; structura cristalină este colecţia de unităţi asimetrice conform reţelei.

Fenomenul de **difracţie** reprezintă interferenţa produsă de un obiect situat în calea undelor, iar modelul de intensitate variabilă care rezultă se numeşte **model de difracţie**. Difracţia are loc când dimensiunile obiectului difractant sunt comparabile cu lungimea de undă a radiaţiei.

Difracţia undelor de către atomi şi molecule a fost utilizată în câteva tehnici puternice pentru determinarea structurii moleculelor şi solidelor. Razele X au lungimi de undă comparabile cu lungimile legăturilor din molecule şi distanţele atomilor din cristale (cca. 100 pm) şi deci razele sunt difractate de acestea. Prin analiza modelului de difracţie este posibil să se deducă o descriere detaliată a poziţiilor atomilor chiar din molecule complexe, cum sunt proteinele. Electronii care se deplasează cu cca. 20000 km s^{-1} (după accelerarea la cca. 4kV) au lungimi de undă de 40 pm şi pot fi de asemenea difractaţi de molecule, suprafeţe şi straturi subţiri de solide. Neutronii generaţi într-un reactor nuclear şi apoi încetiniţi la viteze termice au lungimi de undă similare şi pot fi folosiţi pentru studii de difracţie.

STRUCTURA CRISTALINĂ

Încă de la începuturile ştiinţei moderne s-a sugerat că forma exterioară a cristalelor implică o regularitate internă a constituenţilor lor. În acest paragraf se va arăta modul în care se descrie aranjarea atomilor în interiorul cristalelor.

21.1. Reţele şi celule elementare

Trebuie să facem distincţia între entităţile individuale din care se construieşte un cristal şi modelele pe care le formează aceste entităţi. Mai întâi, există o **unitate asimetrică**, atomul, ionii sau molecula din care se construieşte cristalul. Există apoi **reţeaua spaţială**, adică modelul format de punctele care reprezintă poziţiile unităţilor asimetrice (Fig. 21.2). Reţeaua spaţială este de fapt un eşafodaj abstract pentru structura cristalină.

Mai precis, reţeaua spaţială este o aranjare infinită, tridimensională de puncte, din care fiecare este înconjurat în mod identic de vecinii săi şi care definesc structura de bază a cristalului. În unele cazuri poate exista o unitate asimetrică centrată pe fiecare nod de reţea, dar aceasta nu este neapărat necesar. Structura cristalină se obţine prin asocierea unei unităţi asimetrice identice în fiecare nod de reţea. Aceste unităţi asimetrice pot fi mici, ca un atom, sau mari, ca un virus. **Structura** cristalină este aranjarea atomilor obţinută prin asocierea unităţii asimetrice cu fiecare nod de reţea.

Celula elementară este un paralelipiped imaginar (figură cu feţe paralele) care conţine o unitate a modelului ce se repetă prin translaţie (Fig. 21.3). O celulă elementară poate fi considerată ca o unitate fundamentală de la care se poate construi întregul cristal prin simple deplasări de translaţie (cum sunt cărămizile dintr-un perete). O celulă elementară se formează prin unirea nodurilor vecine ale reţelei prin linii drepte (Fig. 21.4), astfel că

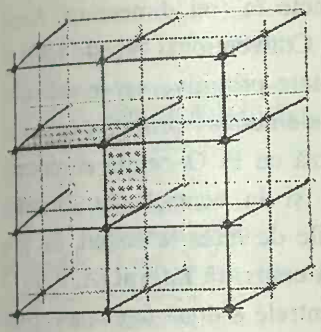


Fig. 21.3. O celulă elementară este o figură cu laturile paralele (dar nu în mod necesar rectangulare), din care se poate construi structura întregului cristal folosind doar translaţii (nu reflexii, rotaţii sau inversiuni).

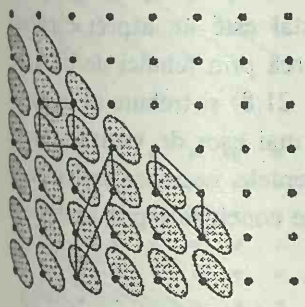
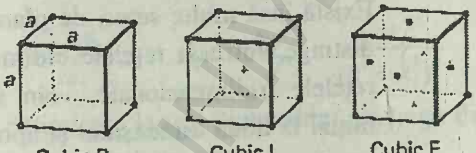
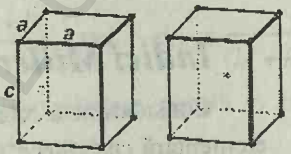


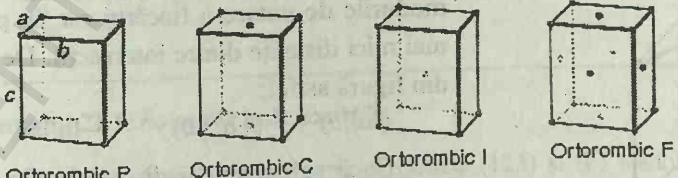
Fig. 21.4. O celulă elementară poate fi aleasă în diferite moduri, după cum se arată aici. Prin convenţie, se alege celula care reprezintă simetria totală a reţelei. În această reţea rectangulară va fi adoptată în mod normal celula elementară rectangulară.

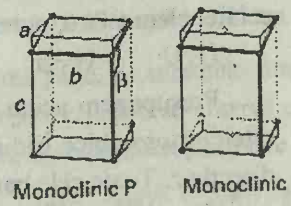
fiecare celulă elementară are ca origine un nod de reţea. Astfel de celule elementare se numesc **primitive**. Uneori este convenabil (dar nu necesar) să se traseze **celule elementare neprimitive**, care au nodurile de reţea la centrele lor sau pe perechi de feţe. Pentru a descrie aceeaşi reţea se poate alege un număr infinit de celule elementare diferite, dar în mod normal se alege una având laturile cu lungimile cele mai scurte şi care sunt aproape perpendiculare una pe alta. Lungimile laturilor unei celule elementare se notează a, b şi c, iar unghiurile dintre ele se notează α, β şi γ (Fig. 21.5).

Celulele elementare se clasifică în şapte **sisteme cristaline**, în funcţie de elementele de simetrie de rotaţie pe care le posedă. Celula elementară a unei reţele cubice, de exemplu, are patru axe de ordinul trei într-o orientare tetraedrică (Fig. 21.6a). Celula elementară a unei reţele monoclinice are o axă de ordinul doi (Fig. 21.6b). Celula elementară a unei reţele triclinice nu are nici o simetrie de rotaţie şi de obicei toate cele trei laturi şi cele trei unghiuri sunt diferite (Fig. 21.6c). **Simetriile principale**, adică elementele care trebuie să fie prezente pentru ca celula elementară să aparţină unui anumit sistem, sunt trecute în tabelul 21.1.









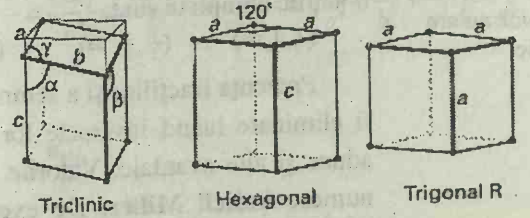


Fig. 21.7. Cele 14 reţele Bravais. Punctele sunt noduri de reţea şi nu sunt în mod necesar ocupate de atomi. P desemnează o celulă elementară primitivă (pentru o reţea trigonală se foloseşte R), I - pentru o celulă elementară centrată intern, F - o celulă elementară cu feţe centrate şi C (sau A ori B) - o celulă cu nodurile de reţea situate pe două feţe opuse.

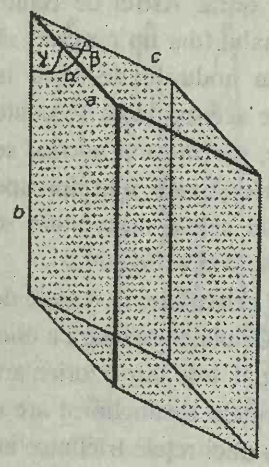


Fig. 21.5. Nomenclatura pentru laturile şi unghiurile unei celule elementare.

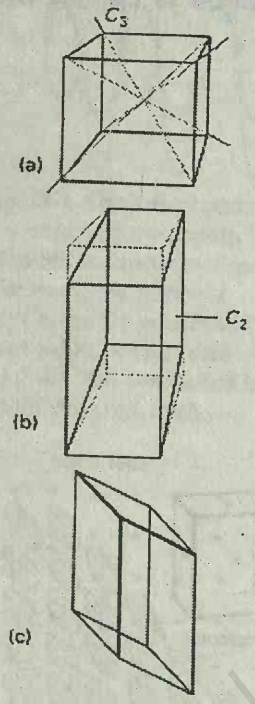


Fig. 21.6. (a) O celulă elementară aparţinând sistemului cubic are patru axe de ordinul trei orientate tetraedric. (b) O celulă elementară aparţinând sistemului monoclinic are o axă de ordinul doi. (c) O celulă elementară triclinică nu are axe de simetrie de rotaţie.

Există numai 14 reţele cristaline distincte în trei dimensiuni. Aceste **reţele Bravais** sunt ilustrate în Fig. 21.7. Convenţional, aceste reţele se reprezintă în unele cazuri prin celule elementare primitive, iar în alte cazuri prin celule elementare neprimitive. Celulele elementare primitive (acelea cu nodurile de reţea numai la colţuri) se notează cu P. O **celulă elementară centrată intern** (I) are un nod de reţea şi în centrul său. O celulă **elementară cu feţe centrate** (F) are nodurile de reţea la colţuri, dar şi la centrele celor şase feţe. O **celulă elementară centrată lateral** (A, B sau C) are nodurile de reţea la colţurile sale şi la centrele a două feţe opuse. După cum s-a remarcat mai sus, nu este necesar ca o unitate asimetrică să fie situată într-unul din aceste noduri de reţea, dar în unele cazuri, şi îndeosebi pentru structurile simple, este posibil şi convenabil să le privim ca poziţia unui atom, ion sau a unei molecule.

21.2. Identificarea planurilor reţelei

Distanţa dintre nodurile reţelei unui cristal este un aspect cantitativ important al structurii sale şi pentru investigarea prin tehnici de difracţie. Există însă multe seturi de plane diferite (Fig. 21.8) şi trebuie să le putem distinge. Întrucât reţelele bidimensionale sunt mai uşor de vizualizat decât reţelele tridimensionale, vom introduce conceptele necesare referindu-ne iniţial la două dimensiuni şi apoi se vor extinde concluziile prin analogie la trei dimensiuni.

Indici Miller

Considerăm o reţea rectangulară bidimensională formată dintr-o celulă elementară cu laturile a, b (ca în Fig. 21.8). Fiecare plan din figură poate fi precizat prin distanţele la care el intersectează axele a şi b. Unul din modurile de notare a fiecărui *set* de plane paralele ar fi deci pe baza celor mai mici distanţe dintre intersecţii. De exemplu, se pot nota cele patru seturi din figură astfel:

$(1a,1b)$ $(\frac{1}{2}a,\frac{1}{3}b)$ $(-1a,1b)$ $(\infty a,1b)$

Dacă se consideră distanţele din lungul axelor ca multipli ai laturilor celulei elementare, putem atunci să notăm planele mai simplu:

$(1,1)$ $(\frac{1}{2},\frac{1}{3})$ $(-1,1)$ $(\infty,1)$

Presupunem acum că reţeaua din Fig. 21.8 este o vedere de sus a unei reţele ortorombice tridimensionale, în care celula elementară are latura c în direcţia z. Toate cele patru seturi de plane intersectează axa z la infinit şi deci notaţiile complete sunt:

$(1,1,\infty)$ $(\frac{1}{2},\frac{1}{3},\infty)$ $(-1,1,\infty)$ $(\infty,1,\infty)$

Prezenţa fracţiilor şi a semnului ∞ în notaţii nu este convenabilă. Ele pot fi eliminate luând inversele lor. După cum se va vedea, luarea inverselor aduce şi alte avantaje. Valorile inverse ale distanţelor până la intersecţii se numesc **indicii Miller**. De exemplu, planele $(1,1,\infty)$ din Fig. 21.8a sunt planele (110) în notaţia Miller. Similar, planele $(\frac{1}{2},\frac{1}{3},\infty)$ din Fig. 21.8b

Tabelul 21.1. Cele şapte sisteme cristaline

Sistemul	Simetrii principale
Triclinic	Nici una
Monoclinic	O axă C_2
Ortorombic	Trei axe C_2 perpendiculare
Romboedric	O axă C_3
Tetragonal	O axă C_4
Hexagonal	O axă C_6
Cubic	Patru axe C_3 orientate tetraedric

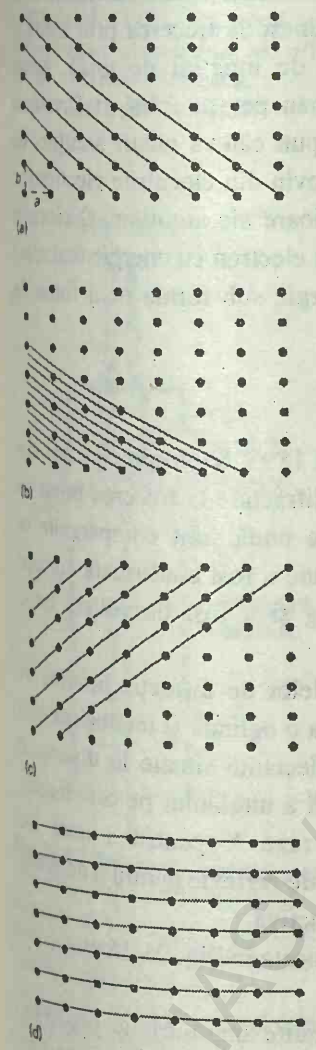


Fig. 21.8. Câteva din planele care pot fi trasate prin nodurile reţelei spaţiale şi indicii Miller (*hkl*) corespunzători: (a) (110), (b) (230), (c) $(\bar{1}10)$, (d) (010).

devin planele (230) în sistemul Miller. Indicii negativi se scriu cu o bară deasupra numărului, iar Fig. 21.8c prezintă planele $(\bar{1}10)$. Indicii Miller pentru cele patru seturi de plane din Fig. 21.8 sunt deci:

(110) (230) $(\bar{1}10)$ (010)

Fig. 21.9 arată unele plane în trei dimensiuni, cuprinzând un exemplu de reţea cu axe neortogonale.

Este util să se ţină seama de faptul că planele (*hkl*) împart pe *a* în *h* părţi egale, pe *b* în *k* părţi şi pe *c* în *l* părţi. În plus, cu cât valoarea lui *h* din (*hkl*) este mai mică, cu atât planul este mai aproape de paralel cu axa *a*. Acelaşi lucru este valabil pentru *k* şi axa *b* şi pentru *l* şi axa *c*. Când $h = 0$, planele intersectează axa *a* la infinit, deci planele (0*kl*) sunt paralele cu axa *a*. Similar, planele (*h*0*l*) sunt paralele cu *b* şi planele (*hk*0) sunt paralele cu *c*.

Distanţa dintre plane

Indicii Miller sunt utili pentru exprimarea distanţei dintre plane. Distanţa dintre planele (*hk*0) din reţeaua pătrată arătată în Fig. 21.10 este dată de:

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2}, \qquad \text{sau} \qquad d_{hk0} = \frac{a}{(h^2 + k^2)^{\frac{1}{2}}}$$

Prin extinderea la trei dimensiuni, distanţa dintre planele (*hkl*) ale unei reţele cubice este dată de:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad \text{sau} \quad d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}} \tag{1}$$

Expresia corespunzătoare pentru o reţea ortorombică generală este generalizarea ultimei ecuaţii:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2}$$

Exemplul 21.1. *Folosirea indicilor Miller*

Să se calculeze distanţa dintre (a) planele (123) şi (b) planele (246) ale unei celule ortorombice cu $a = 0{,}82$ nm, $b = 0{,}94$ nm şi $c = 0{,}75$ nm.

Metoda. Pentru prima parte, se substituie simplu datele în ec. 2. Pentru partea a doua, în loc de a repeta calculul, se observă că, dacă toţi cei trei indici Miller se înmulţesc cu un factor *n*, atunci distanţele dintre plane se reduc cu acel factor:

$$\frac{1}{d_{nh,nk,nl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} = n^2\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right) = \frac{n^2}{d_{hkl}^2}$$

adică:

$$d_{nh,nk,nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$$

Rezolvare. Substituind indicii în ec.2 se obţine:

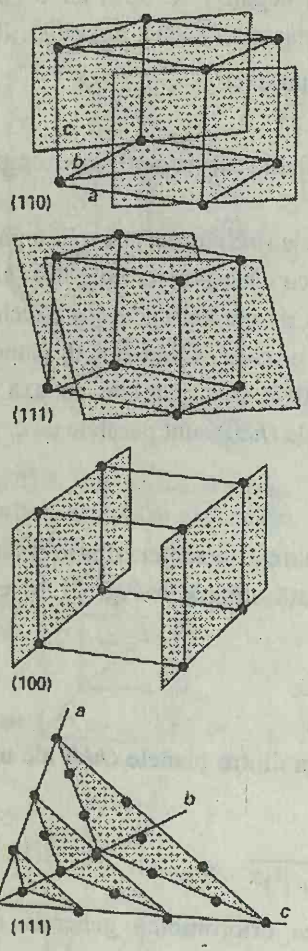


Fig. 21.9. Câteva plane reprezentative în trei dimensiuni şi indicii lor Miller. Notăm că 0 indică un plan paralel cu axa corespunzătoare şi că indexarea se poate folosi şi pentru celule elementare cu axe neortogonale.

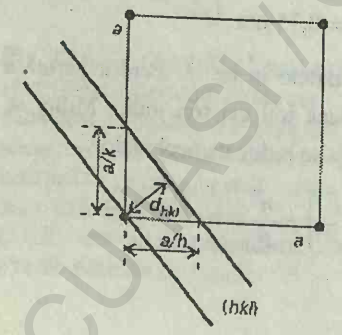


Fig. 21.10. Calculul distanţei dintre planele (*hkl*) în funcţie de indicii Miller ai unei reţele pătrate.

$$\frac{1}{d_{123}^2} = \frac{1^2}{(0{,}82\ \text{nm})^2} + \frac{2^2}{(0{,}94\ \text{nm})^2} + \frac{3^2}{(0{,}75\ \text{nm})^2} = 22\ \text{nm}^{-2}$$

Deci, $d_{123} = 0{,}21$ nm. Rezultă atunci imediat că d_{246} este jumătate din această valoare, adică 0,11 nm (cum se indică pentru d_{220} şi d_{110} în Fig. 21.11).

Exerciţiul E21.1. Să se calculeze distanţa dintre (a) planele (133) şi (b) planele (399) din aceeaşi reţea. [0,19 nm, 0,063 nm]

DIFRACŢIA DE RAZE X

Razele X, care reprezintă radiaţia electromagnetică cu lungimi de undă de cca. 100 pm, pot fi produse prin bombardarea unui metal cu electroni de înaltă energie (Fig. 21.12). Electronii se încetinesc la trecerea prin metal şi generează radiaţie cu un domeniu continuu de lungimi de undă, numit **Bremsstrahlung** (*Bremse* este cuvântul german pentru frână şi *Strahlung* pentru rază). Peste radiaţia continuă se suprapun câteva picuri ascuţite, de mare intensitate (Fig. 21.13). Aceste picuri provin din ciocnirile electronilor incidenţi cu electronii situaţi pe nivelele interioare ale atomilor. O ciocnire elimină un electron de pe un nivel interior şi un electron cu energie mai mare cade în golul format, emiţând excesul de energie sub forma unui foton de raze X (Fig. 21.14).

21.3. Legea lui Bragg

Wilhelm Röntgen a descoperit razele X în 1895. Şaptesprezece ani mai târziu, Max von Laue a sugerat că ele pot fi difractate la trecerea printr-un cristal, întrucât a realizat că lungimile lor de undă sunt comparabile cu distanţa dintre planele reţelelei. Sugestia lui Laue a fost confirmată aproape imediat de Walter Friedrich şi Paul Knipping şi a fost dezvoltată într-o tehnică de mare putere.

Cea mai veche abordare a analizei modelelor de difracţie produse de cristale a fost considerarea unui plan al reţelei ca o oglindă şi modelarea unui cristal ca o îngrămădire de plane de reţea reflectante situate la distanţa d (Fig. 21.15). Modelul permite calcularea uşoară a unghiului pe care trebuie să-l facă cristalul cu fasciculul incident de raze X pentru a avea loc interferenţa constructivă. El a condus la numele de **reflexie** pentru a desemna un spot intens ce provine din interferenţa constructivă.

Diferenţa de drum dintre cele două raze indicate în Fig. 21.15 este:

$$\text{AB} + \text{BC} = 2d\sin\theta$$

unde θ este **unghiul de observare**. Pentru multe unghiuri de observare diferenţa de drum nu este un număr întreg de lungimi de undă, iar undele interferă distructiv. Când însă diferenţa de drum este un număr întreg de lungimi de undă (AB + BC = $n\lambda$), undele reflectate sunt în fază şi interferă constructiv. Rezultă că se va constata o reflexie intensă când unghiul de observare satisface legea lui Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

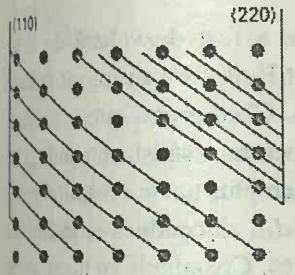


Fig. 21.11. Distanţa dintre planele (220) este jumătate faţă de aceea dintre planele (110). În general, distanţa dintre planele (*nh*, *nk*, *nl*) este de *n* ori mai mică decât distanţa dintre planele (*hkl*).

Reflexiile cu $n = 2, 3, \ldots$ se numesc de ordinul 2, 3 ş.a.m.d.; ele corespund la diferenţe de drum de 2, 3, ... lungimi de undă.

În lucrările moderne n este inclus în d, iar legea lui Bragg se scrie astfel:

$$\lambda = 2d\sin\theta \qquad (3)$$

şi se consideră reflexia de ordinul n ca provenind de la planurile (*nh*, *nk*, *nl*) (vezi exemplul 21.1).

Prima aplicaţie a legii lui Bragg este la determinarea distanţei dintre straturile reţelei, întrucât o dată determinat unghiul θ corespunzător unei reflexii se poate determina uşor valoarea lui d.

Exemplul 21.1. *Folosirea legii lui Bragg*

S-a obţinut o reflexie de la planele (111) ale unui cristal cubic la un unghi de observare de 11,2° când s-au folosit razele X ale CuKα, cu lungimea de undă de 154 pm. Care este lungimea laturii celulei elementare?

Metoda. Distanţa dintre plane poate fi determinată din legea lui Bragg. Întrucât cristalul este cubic, distanţa este legată de lungimea laturii celulei elementare a prin ec. 1, care poate fi rezolvată în raport cu a.

Rezolvare. Conform ec. 3, planele (111) răspunzătoare pentru difracţie au distanţa

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{154\ \text{pm}}{2\times\sin 11{,}2^\circ} = 396\ \text{pm}$$

Distanţa dintre planele (111) ale unei reţele cubice cu latura a este dată de ec.1:

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Prin urmare:

$$a = d_{111}\times\sqrt{3} = 687\ \text{pm}.$$

Exerciţiul E21.2. Să se calculeze unghiul la care aceeaşi reţea va da o reflexie de la planele (123). [24,8°]

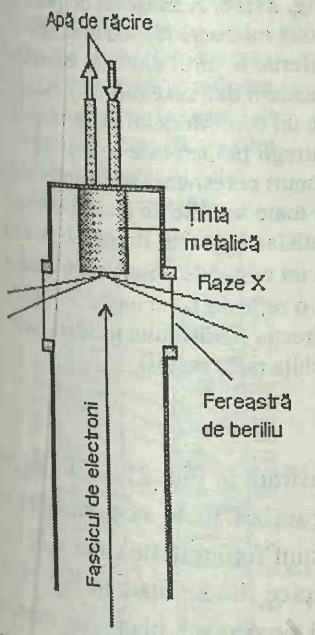


Fig. 21.12. Razele X sunt generate prin orientarea unui fascicul de electroni spre o ţintă de metal răcit. Beriliul este transparent la razele X (datorită numărului mic de electroni din fiecare atom) şi este folosit pentru ferestre.

21.4. Metoda pulberilor

Metoda originală a lui Laue a constat din trecerea unui fascicul cu bandă largă de raze X printr-un monocristal şi înregistrarea fotografică a modelului de difracţie. Ideea de bază era că un cristal nu poate fi orientat corespunzător pantru a acţiona ca o reţea de difracţie pentru o singură lungime de undă, dar, indiferent de orientarea sa, legea lui Bragg va fi satisfăcută pentru cel puţin una din lungimi de undă, dacă se foloseşte un domeniu de lungimi de undă. În prezent există din nou interes pentru această tehnică, întrucât radiaţia sincrotronului (§16.1) conţine şi un domeniu de lungimi de undă corespunzătoare razelor X.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

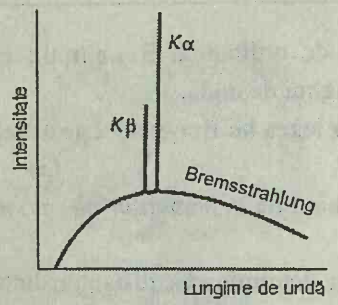


Fig. 21.13. Emisia de raze X de la un metal constă dintr-un fond Bremsstrahlung larg, nespecific, cu tranziţii ascuţite suprapuse peste el. Notaţia *K* indică faptul că radiaţia provine de la o tranziţie în care un electron cade într-un gol din nivelul *K* al atomului (adică nivelul cu $n = 1$).

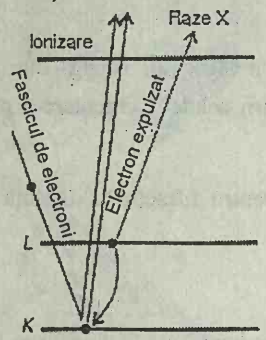


Fig. 21.14. Procesele care contribuie la generarea razelor X. Un electron incident se ciocneşte cu un electron din nivelul *K* şi îl smulge. Un alt electron (de pe nivelul *L* în această figură) cade în golul format şi emite excesul său de energie sub forma unui foton de raze X.

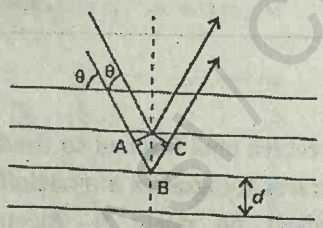


Fig. 21.15. Deducerea convenţională a legii lui Bragg indică fiecare plan al reţelei care reflectă radiaţia incidentă. Lungimile drumului diferă prin AB + BC, care depinde de unghiul de observare θ. Are loc interferenţă constructivă (o "reflexie") când AB + BC este egal cu un număr întreg de lungimi de undă.

Metoda Debye-Scherrer

O tehnică alternativă la aceea a lui Laue a fost dezvoltată de Peter Debye şi Paul Scherrer şi independent de Albert Hull, care au folosit radiaţie monocromatică şi o probă sub formă de pudră. Când proba este o pulbere, cel puţin o parte din cristalite vor fi orientate pentru a satisface condiţia lui Bragg pentru fiecare set de plane (*hkl*). De exemplu, unele cristalite vor fi orientate astfel ca planele lor (111), la distanţa d_{111} să conducă la intensitate de difracţie la unghiul de observare θ (Fig. 21.16). Cristalitele cu acest unghi de observare se vor situa la toate unghiurile posibile în jurul fasciculului incident şi deci fasciculele difractate se vor situa pe un con în jurul fasciculului incident cu semiunghiul 2θ. Alte cristalite vor fi orientate cu diferite plane ce satisfac legea lui Bragg. Ele conduc la un con de intensitate de difracţie cu un semiunghi diferit. În principiu, fiecare set de plane (*hkl*) conduce la un con de difracţie, întrucât unele din cristalitele orientate întâmplător vor avea unghiul corect pentru difracţia fasciculului incident.

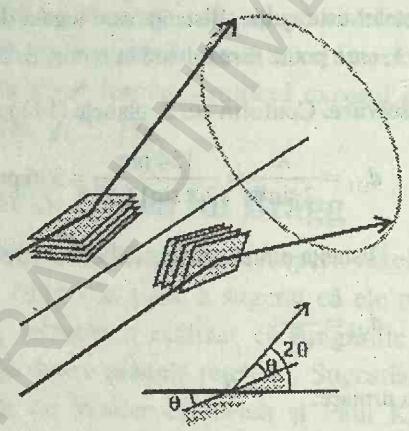


Fig. 21.16. Acelaşi set de plane în două microcristale cu orientări diferite în jurul direcţiei fasciculului incident dau raze difractate situate pe un con. Modelul de difracţie al întregii pulberi este format din conuri corespunzând la reflexiile de la toate seturile de plane (*hkl*) care satisfac legea lui Bragg. (O reflexie la un unghi de observare θ conduce la o reflexie la un unghi 2θ faţă de direcţia fasciculului incident; vezi schiţa mică de jos).

Metoda Debye-Scherrer originală este ilustrată în Fig. 21.17. Proba este un tub capilar care se roteşte pentru a asigura ca toate cristalitele să fie orientate la întâmplare. Conurile de difracţie sunt fotografiate ca arce de cerc înregistrate pe banda de film , două modele tipice fiind arătate în Fig. 21.18. În difractometrele moderne proba este întinsă pe o placă plană, iar modelul de difracţie, împreună cu intensităţile reflexiilor sunt înregistrate electronic (Fig. 21.19 şi 21.20).

Tehnicile de difracţie în pulbere sunt folosite pentru identificarea unei probe a unei substanţe solide prin compararea poziţiilor liniilor de difracţie şi a intensităţilor lor cu o bancă de date (*Biblioteca de spectre de difracţie în pulberi* este elaborată de Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, şi conţine date referitoare la cca. 30.000 de substanţe). Datele de difracţie în pulberi se folosesc şi pentru determinarea diagramelor de fază, întrucât diferite faze ale solidelor conduc la diferite modele de difracţie şi se determină cantităţile relative din fiecare fază prezentă într-un amestec.

Tehnica se foloseşte şi pentru determinarea preliminară a dimensiunilor şi simetriei celulei elementare, cum se va explica în continuare.

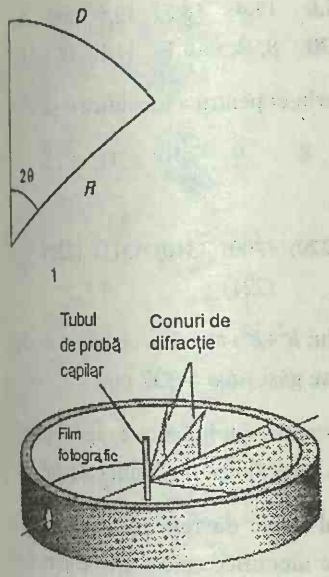


Fig. 21.17. În metoda Debye-Scherrer, un fascicul monocromatic de raze X este difractat de o probă în pulbere. Cristalitele conduc la conuri de intensitate detectate de un film fotografic, înfăşurat în jurul circumferinţei aparatului.

Indexarea reflexiilor

Unghiul θ este măsurat din poziţia maximului intensităţii de difracţie, iar din valoarea sa se poate calcula distanţa dintre planele răspunzătoare de difracţie, folosind legea lui Bragg. Dacă se cunosc valorile *h, k* şi *l* pentru planele răspunzătoare pentru această reflexie, atunci pot fi deduse dimensiunile celulei elementare. Esenţa tehnicii este deci **indexarea** reflexiei sau atribuirea indicilor *hkl*.

Unele tipuri de celule elementare dau modele de linii caracteristice şi uşor de recunoscut. De exemplu, într-o reţea cubică cu parametrul celulei elementare *a*, distanţa este dată de ec. 1 şi deci unghiurile la care planele (*hkl*) dau reflexii sunt date de:

$$\sin\theta_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \times \frac{\lambda}{2a} \qquad (4)$$

Reflexiile sunt atunci prevăzute substituind valorile *h, k* şi *l*:

(*hkl*):	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(300)	(221)	(310)
$h^2+k^2+l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	9	10 etc

Se observă că 7 (şi 15, ...) lipsesc pentru că suma pătratelor a trei numere întregi nu poate fi egalată cu 7 (sau cu 15, ...). Prin urmare modelul are omisiuni caracteristice reţelei cubice P.

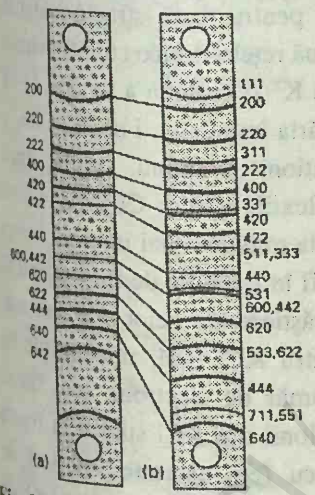


Fig. 21.18. Fotografii de raze X în pulbere pentru (a) KCl, (b) NaCl şi reflexiile indexate. Numărul mai mic de linii din (a) este consecinţa similitudinii factorilor de împrăştiere ale K^+ şi Cl^-, cum se va discuta mai departe în acest capitol. Notăm că filmul acoperă jumătate din circumferinţa aparatului, liniile de sus corespunzând la unghiurile de difracţie cele mai mari.

Exemplul 21.3. *Identificarea celulei elementare*

O fotografie de difracţie în pulbere a poloniului elementar dă linii la următoarele distanţe (în nm) de la spotul central, când se foloseşte radiaţia X de 71,0 pm a Mo într-un aparat cu raza de 5,73 cm: 12,1; 17,1; 21,0; 24,3; 27,2; 29,9; 34,7; 36,9; 38,9; 40,9; 42,8. Să se identifice celula elementară şi să se determine dimensiunile sale.

Metoda. Din ec. 4 se scrie:

$$\sin^2\theta = A \times (h^2 + k^2 + l^2), \qquad A = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2$$

Trebuie să transformăm distanţele liniare în $\sin^2\theta$, să determinăm factorul comun *A* şi apoi să găsim $h^2 + k^2 + l^2$. Unghiul θ în radiani este legat de distanţele *D* ale liniilor de reflexie de la centrul modelului prin: $\theta = D/2R$ (1). Unghiul în radiani se poate converti într-un unghi în grade, înmulţind cu 360°/2π. Întrucât $R = 57{,}3$ mm, avem:

$$\theta/° = \frac{\frac{1}{2}D}{57{,}3\ \text{mm}} \times \frac{360°}{2\pi} = \frac{1}{2}(D/\text{mm})$$

şi deci conversia este foarte simplă.

Rezolvare. Se construieşte următorul tabel:

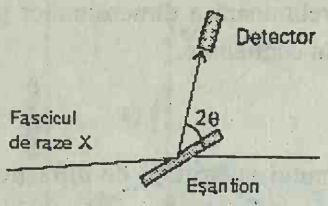


Fig. 21.19. Într-un difractometru modern de raze X în pulbere, proba esre depusă pe o placă plană, iar intensitatea de difracţie este detectată electronic.

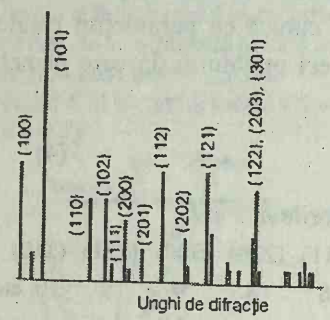


Fig. 21.20. Un spectru de difracţie de raze X în pulbere tipic, înregistrat electronic (şi reprezentat schematic).

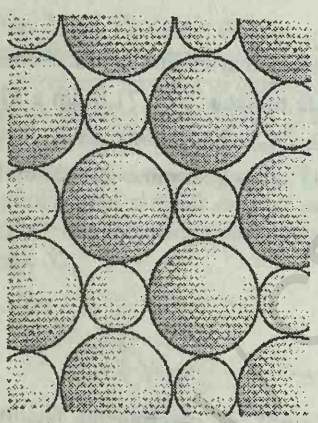


Fig. 21.21. Un fragment din structura NaCl şi KCl indicând un plan de ioni. Fiecare cation (sferele mici) are anioni (sferele mari) ca cei mai apropiaţi vecini. Pentru structura tridimensională, vezi Fig. 21.40).

D/mm	12,1	17,1	21,0	24,3	27,2	29,9	34,7	36,9	38,9	40,9	42,8
θ/°	6,05	8,55	10,5	12,2	13,6	15,0	17,4	18,5	19,5	20,5	21,4
$100\sin^2\theta$	1,11	2,21	3,32	4,47	5,53	6,70	8,94	10,1	11,1	12,3	13,3

Divizorul comun este 1,11/100. Se împarte prin el pentru a identifica $h^2+k^2+l^2$:

$h^2+k^2+l^2$:	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12

Indicii corespunzători sunt:

(100) (110) (111) (200) (210) (211) (220) (300) (310) (311) (222)
(221)

Avem acum liniile indexate. Notăm absenţa lui $h^2+k^2+l^2 = 7$, care indică o celulă cubică primitivă (cubică P). Din $(\lambda/2a)^2 = 0{,}0111$ se găseşte $a = 337$ pm.

Comentariu. Mai târziu se va arăta că informaţii suplimentare se obţin din intensităţile liniilor. Notăm că o alegere adecvată a lui R simplifică mult calculul.

Exerciţiul E21.3. În acelaşi aparat, un alt cristal cubic dă reflexii la următoarele distanţe (în nm): 2,3; 3,2; 4,0; 4,6; 5,1; 5,6. Să se identifice celula elementară (este utilă consultarea Fig. 21.26) şi dimensiunile sale.

[Cubică I; 550 pm]

Absenţe sistematice

Spectrele de difracţie de raze X în pulbere pentru NaCl şi KCl prezentate în Fig. 21.18 sunt foarte diferite pentru două structuri atât de asemănătoare. Ambele cristale constau din două reţele cubice cu feţe centrate care se întrepătrund, una a ionilor de Na^+ sau K^+ şi cealaltă a ionilor de Cl^- (Fig. 21.21). Soluţia problemei se găseşte în tăria împrăştierii de către ioni şi interferenţa dintre undele împrăştiate de cationi şi anioni. Astfel, unele reflexii de la ionii de Na^+ sunt în fază cu reflexiile ionilor Cl^- şi cele două reflexii se amplifică una pe cealaltă pentru a da maxime mai intense. Pentru alte orientări, cele două seturi de reflexii pot fi în opoziţie de fază şi tind să se anuleze, dar, întrucât intensităţile de împrăştiere ale celor doi ioni sunt diferite, compensarea nu este completă. Pentru KCl însă, intensităţile de împrăştiere ale K^+ şi Cl^-, care au acelaşi număr de electroni, sunt foarte asemănătoare şi compensarea este completă. Ionii din KCl sunt deci foarte asemănători (Fig. 21.22) şi în loc de cub cu feţe centrate, spectrul de difracţie în pulbere este tipic pentru o reţea cu celula elementară cubică primitivă.

Forma generală a unui spectru de difracţie al unui cristal compus din atomi şi ioni cu diferite intensităţi de împrăştiere poate fi prevăzută, considerând un cristal compus din atomii A şi B, cu intensitatea de împrăştiere măsurată cu **factorii de împrăştiere** f_A şi f_B. Dacă factorul de împrăştiere este mare, atunci contribuie puternic la împrăştierea razelor X care rezultă din spectrul de difracţie. Factorul de împrăştiere al unui atom este legat de distribuţia densităţii electronice din atom, $\rho(r)$ prin expresia:

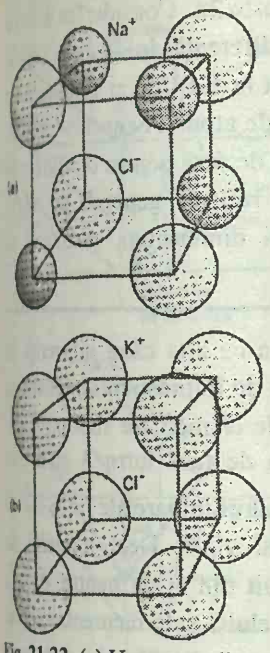


Fig. 21.22. (a) Un octant din celula elementară a NaCl; ionii de Na^+ şi Cl^- au numere de electroni diferite şi deci au factori de împrăştiere diferiţi. (b) Un octant din celula elementară a KCl; ionii de K^+ şi Cl^- au acelaşi număr de electroni şi deci au factorii de împrăştiere similari. Spectrul de difracţie în acest caz este al unei reţele cubice primitive.

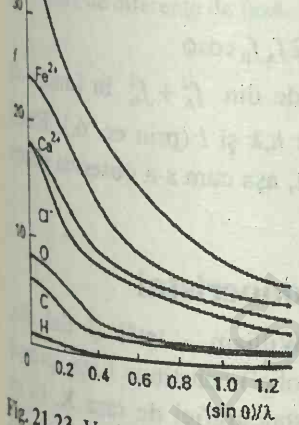


Fig. 21.23. Variaţia factorului de împrăştiere al atomilor şi ionilor cu numărul atomic şi cu unghiul. Factorul de împrăştiere în direcţia de observare ($\theta = 0$) este egal cu numărul de electroni prezenţi în specie.

$$f = 4\pi\int_0^\infty \rho(r)\frac{\sin kr}{kr}r^2 dr\,, \quad k = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \tag{5}$$

Valoarea lui f este maximă în sensul direct şi mai mică în celelalte direcţii (Fig. 21.23). În sensul direct (pentru $\theta = 0$), f este egal cu numărul total de electroni din atomi. O analiză detaliată a intensităţii reflexiilor trebuie să ţină seama de această dependenţă de direcţie.

JUSTIFICARE

Pentru împrăştierea directă, $\theta = 0$ şi $k = 0$. Cu toate acestea, întrucât k intră în integrantul din ec. 5 atât la numitor, cât şi la numărător, trebuie să luăm limita $kr \to 0$. Mai întâi se ştie că $\sin x = x + \ldots$, deci:

$$\frac{\sin x}{x} \to \frac{x}{x} = 1 \text{ când } x \to 0$$

Factorul $(\sin kr)/kr$ este deci egal cu 1 pentru împrăştierea directă. Rezultă că, în sensul direct:

$$f = 4\pi\int_0^\infty \rho(r)r^2 dr$$

Integrala peste densitatea electronică ρ (numărul de electroni din unitatea de volum) înmulţită cu elementul de volum $4\pi r^2 dr$, reprezintă numărul total de electroni N_e din atom. Deci, în sensul direct:

$$f = N_e$$

De exemplu, factorii de împrăştiere ai Na^+, K^+ şi Cl^- sunt 10, 18 şi 18, respectiv.

Factorul de împrăştiere este mic în celelalte direcţii, pentru că $(\sin kr)/kr < 1$ pentru $\theta > 0$ şi deci integrala este mai mică decât valoarea calculată mai sus.

Se va calcula acum modelul de difracţie aşteptat când în celula elementară sunt prezente două tipuri de atomi. În afară de amplificarea undelor împrăştiate, cea mai importantă trăsătură este faza lor relativă, pentru că aceasta determină dacă undele se adună sau se scad una din alta (Fig. 21.24). Începem prin a arăta că, dacă în celula elementară există un atom A în origine şi un atom B la coordonatele (xa, yb, zc), atunci diferenţa de fază dintre reflexiile (hkl) ale atomilor A şi B este:

$$\phi = 2\pi(hx + ky + lz) \tag{6}$$

JUSTIFICARE

Considerăm cristalul prezentat schematic în Fig. 21.25, cu un atom A în colţul celulei elementare. Reflexia (100) corespunde la două unde din plane adiacente de atomi A, care au o diferenţă de fază de 2π. Dacă există un atom B la o fracţie x din distanţa dintre cele două plane de atomi A, atunci el conduce la o undă cu o diferenţă de fază $2\pi x$ faţă de o reflexie a lui A (Fig. 21.25a). Pentru a obţine această concluzie, notăm că, dacă $x = 0$, nu există nici o diferenţă de fază; dacă $x = 0{,}5$, diferenţa de fază este π; dacă $x = 1$,

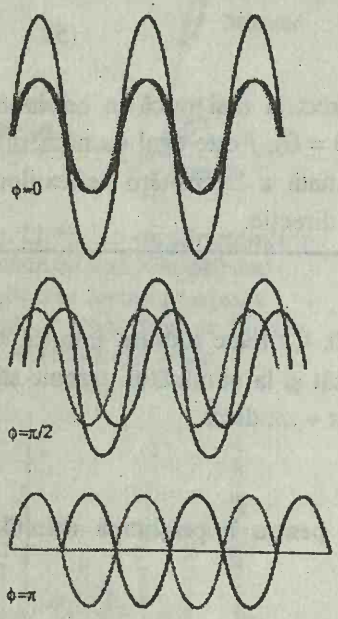


Fig. 21.24. Interferenţa dintre unde depinde de faza lor relativă ϕ. Pentru $\phi = 0$, nu există nici o diferenţă de fază şi undele interferă constructiv; interferenţa este total distructivă când $\phi = \pi$ (defazaj).

atomul B este situat mai jos şi diferenţa de fază este 2π. Considerăm acum o reflexie pe (200) (Fig. 21.25b). Există acum o diferenţă de 4π între undele de la cele două straturi de A şi dacă B ar fi situat la $x = 0{,}5$, ar conduce la o undă cu o diferenţă de fază de 2π faţă de stratul de atomi A superior. Astfel, pentru o poziţie fracţionară generală, x, diferenţa de fază pentru o reflexie pe (200) este $4\pi x$ sau, mai precis, $2\times 2\pi x$. Pentru o reflexie generală pe (h00), diferenţa de fază este deci $h\times 2\pi x$. Pentru trei dimensiuni, rezultatul se generalizează la ec. 6.

Reflexiile lui A şi B interferă distructiv una cu alta când diferenţa de fază este π (180°). Dacă atomii au aceeaşi putere de împrăştiere, intensitatea totală este atunci zero. De exemplu, dacă celulele elementare sunt cubice I, cu un atom B la $x = y = z = \frac{1}{2}$, atunci diferenţa de fază între A şi B este $\pi(h + k + l)$. Prin urmare, toate reflexiile pentru valori impare ale lui $h + k + l$ se anulează pentru că undele sunt defazate cu 180°. Deci modelul de difracţie pentru o reţea cubică I poate fi construit din acela pentru o reţea cubică P (o reţea cubică fără puncte în centrul celulei sale elementare) prin eliminarea tuturor reflexiilor cu valori impare ale sumei $h + k + l$. Recunoaşterea acestor **absenţe sistematice** dintr-un spectru în pulbere (Fig. 21.26) indică imediat o reţea cubică I.

Dacă amplitudinea undelor împrăştiate de la A este f_A la detector, atunci aceea a undelor împrăştiate de la B este $f_B e^{i\phi}$, cu ϕ - diferenţa de fază dată de ec. 6. Amplitudinea totală la detector este deci:

$$F = f_A + f_B e^{i\phi}$$

Întrucât intensitatea este proporţională cu modulul pătrat al amplitudinii undei, intensitatea I la detector este:

$$I_{hkl} \propto F^*F = (f_A + f_B e^{-i\phi})(f_A + f_B e^{i\phi})$$

Această expresie se dezvoltă în:

$$I_{hkl} \propto f_A^2 + f_B^2 + f_A f_B (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = f_A^2 + f_B^2 + 2 f_A f_B \cos\phi$$

Termenul în cosinus se adună sau se scade din $f_A^2 + f_B^2$ în funcţie de valoarea lui ϕ, care, la rândul său, depinde de h,k şi l (prin ec. 6.). Există deci o variaţie a intensităţii liniilor cu hkl diferit, aşa cum s-a observat pentru NaCl.

21.5. Difracţie de raze X în monocristal

Metoda dezvoltată de cei doi Bragg (William - tatăl şi fiul său, Lawrence, care mai târziu au primit premiul Nobel) constituie baza aproape a tuturor lucrărilor moderne din domeniul cristalografiei de raze X. Ei au folosit un monocristal şi o radiaţie monocromatică de raze X şi au rotit cristalul până când s-a detectat o reflexie. Într-un cristal există multe seturi diferite de plane şi mai multe unghiuri la care are loc reflexia. Setul complet de date constă dintr-o listă de unghiuri la care se observă reflexiile şi intensităţile lor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

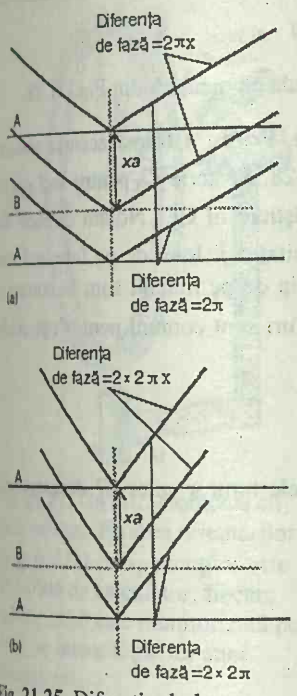


Fig. 21.25. Difracţia de la un cristal conţinând două feluri de atomi. (a) Pentru o reflexie de ordinul întâi de la planele lui A există o diferenţă de fază de 2π între undele reflectate de plane vecine, dar (b) pentru o reflexie de ordinul doi, diferenţa de fază este 4π. Reflexia de la un plan al lui B la o distanţă fracţionară x de la un plan cu atomi A are o fază egală cu de x ori aceste diferenţe de fază.

Principiul metodei

Cercetarea preliminară a unui monocristal pentru a identifica simetria celulei sale elementare şi dimensiunile sale foloseşte o tehnică fotografică. Una din metode foloseşte un **aparat cu oscilaţii**, în care cristalul (care de obicei poate avea dimensiunile de 0,1 mm) este aşezat pe un dispozitiv numit "cap goniometric", care oscilează cu cca. 10°. Modelul de difracţie este înregistrat pe un film cilindric care înconjoară proba. Problema acoperirii reflexiilor este evitată prin **metoda lui Weissenberg**, în care se plasează un ecran în faţa filmului, astfel încât se expune un singur set de reflexii şi se cuplează capul oscilant al goniomentrului cu filmul, astfel ca acesta să se deplaseze paralel cu axa de oscilaţie a cristalului. Deşi tehnica lui Weisenberg simplifică mult problema indexării, fotografiile sunt de multe ori deformate. O perfecţionare care elimină această dificultate este realizarea unui cuplaj diferit între mişcările cristalului şi filmul ecranat, astfel că în **metoda dispozitivului cu precesie** spectrul este nedistorsionat şi poate fi uşor indexat.

În prezent sunt disponibile tehnici de calcul care conduc nu numai la indexarea automată, dar şi la determinarea automată a formei, simetriei şi dimensiunilor celulei elementare. Există de asemenea o varietate de tehnici pentru prelucrarea unui mare număr de date, incluzând detectori de arie şi plăci cu oglinzi. Tehnica tradiţională foloseşte un **difractometru cu patru cercuri** (Fig. 21.27). Cristalul este aşezat într-o orientare arbitrară în capul goniometrului. Calculatorul conectat la difractometru determină dimensiunile celulei elementare şi fixează cele patru unghiuri ale difractometrului necesare pentru a observa orice reflexie particulară (*hkl*). Calculatorul controlează poziţionarea şi deplasează difractometrul la fiecare din ele pe rând. Se măsoară intensitatea difracţiei la fiecare poziţie (folosind un cristal detector sau un fotomultiplicator), iar intensităţile fondului se atribuie făcând măsurători în poziţii uşor diferite.

Factori de structură

Problema care se pune acum este interpretarea datelor de la un difractometru în funcţie de structura cristalului. În acest scop trebuie să mergem dincolo de legea simplă a lui Bragg.

Dacă celula elementară conţine mai mulţi atomi cu factori de împrăştiere f_i şi coordonatele ($x_i a$, $y_i b$, $z_i c$), atunci amplitudinea totală a unei unde difractate de planele (*hkl*) este o generalizare a expresiei $F = f_A + f_B e^{i\phi}$ obţinută anterior:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{i\phi_i} \qquad \phi_i = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \tag{7}$$

Suma este peste toţi atomii din celula elementară. Mărimea F_{hkl} se numeşte **factor de structură**. Intensitatea reflexiei (*hkl*) este proporţională cu $|F_{hkl}|^2$.

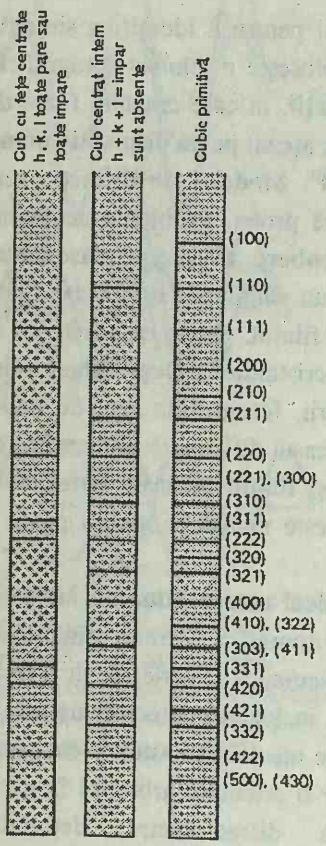


Fig. 21.26. Fotografii pentru spectre de raze X în pudră şi absenţele sistematice ale celulelor elementare cubică I şi cubică F. Compararea fotografiei observate cu modele similare permite identificarea celulei elementare. Poziţiile liniilor dau dimensiunile celulei.

Exemplul 21.4. *Calcularea unui factor de structură*

Să se calculeze factorii de structură pentru celula elementară din Fig. 21.28.

Metoda. Factorul de structură este dat de ec. (7). Pentru a folosi această ecuaţie, considerăm ionii la poziţiile specificate în Fig. 21.28. Se scrie f^+ pentru factorul de împrăştiere al Na^+ şi f^- pentru factorul de împrăştiere al Cl^-. Notăm că ionii din interiorul celulei contribuie la împrăştiere cu intensitatea f. Ionii de pe feţe însă sunt comuni pentru două celule (se foloseşte $\frac{1}{2}f$), aceia de pe muchii sunt în comun la patru celule (se foloseşte $\frac{1}{4}f$), iar aceia de la vârfuri sunt comuni pentru opt celule (se foloseşte $\frac{1}{8}f$). Sunt utile încă două relaţii:

$$e^{i\pi} = -1 \qquad \cos\phi = \tfrac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi})$$

Rezolvare. Din ec. 7 şi însumare peste coordonatele tuturor celor 27 de atomi din figură se obţine:

$$F_{hkl} = f^+\left(\frac{1}{8} + \frac{1}{8}e^{2\pi i l} + \ldots + \frac{1}{2}e^{2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + l)}\right)$$

$$+ f^-\left(e^{2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)} + \frac{1}{4}e^{2\pi i(\frac{1}{2}h)} + \ldots + \frac{1}{4}e^{2\pi i(\frac{1}{2}h + l)}\right)$$

Pentru a simplifica această expresie de 27 de termeni se foloseşte:

$$e^{2\pi i h} = e^{2\pi i k} = e^{2\pi i l} = 1$$

pentru că h, k şi l sunt numere întregi:

$$F_{hkl} = f^+\{1 + \cos(h+k)\pi + \cos(h+l)\pi + \cos(k+l)\pi\} +$$

$$+ f^-\{(-1)^{h+k+l} + \cos h\pi + \cos l\pi + \cos k\pi\}$$

Apoi, întrucât $\cos k\pi = (-1)^h$

$$F_{hkl} = f^+\{1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}\} + f^-\{(-1)^{h+k+l} + (-1)^h + (-1)^k + (-1)^l\}$$

Notăm că:

dacă h, k şi l sunt toate pare, $F_{hkl} = f^+\{1 + 1 + 1 + 1\} + f^-\{1 + 1 + 1 + 1\} =$

$$= 4(f^+ + f^-)$$

dacă h, k şi l sunt toate impare, $F_{hkl} = 4(f^+ - f^-)$

Comentariu. Notăm că reflexiile cu toate hkl impare sunt mai puţin intense decât acelea cu toate hkl pare. Pentru $f^+ = f^-$ ca în cazul atomilor identici într-o reţea cubică simplă, hkl toate impare au intensitatea zero, corespunzând la absenţele sistematice din celulele elementare cubice simple.

Exerciţiul E21.4. Să se deducă regula pentru absenţe sistematice ale unei reţele cubice I. [$h + k + l$ impar]

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

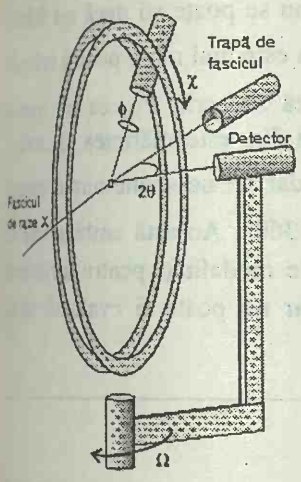


Fig. 21.27. Un difractometru cu patru cercuri. Fixarea orientărilor (ϕ, χ, θ şi Ω) componenţilor este controlată de calculator; fiecare reflexie (hkl) este monitorizată pe rând, iar intensităţile lor sunt înregistrate.

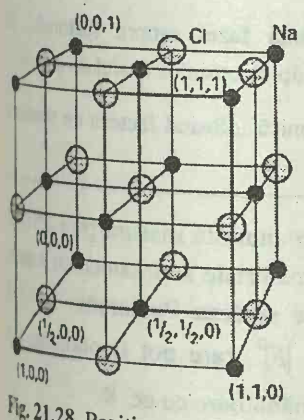


Fig. 21.28. Poziţia atomilor pentru calcularea factorului de structură din exemplul 21.4. Cercurile mai mici reprezintă Na^+, iar cele mai mari sunt de Cl^-.

Densitatea electronică

Detaliile distribuţiei electronice din interiorul unei celule elementare sunt conţinute în factorul de structură. După cum se poate vedea din ec. 7, F depinde de atomii prezenţi (prin f_i) şi de poziţiile lor (prin $hx_i + ky_i + lz_i$). Cunoscând valoarea lui F pentru toate reflexiile (din intensităţile lor) putem construi densitatea electronică $\rho(r)$ din celula elementară folosind relaţia:

$$\rho(r) = \frac{1}{V}\sum_{hkl} F_{hkl} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \qquad (8)$$

unde V este volumul celulei elementare. Ecuaţia 8 se numeşte **sinteza Fourier** a densităţii electronice.

Exemplul 21.5. *Calculul densităţii electronice prin sinteza Fourier*

Considerăm planele (h00) ale unui cristal extins indefinit în direcţia x. Într-o analiză de raze X, s-au găsit următorii factori de structură:

h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
F_h	16	−10	2	−1	7	−10	8	−3	2	−3	6	−5	3	−2	2	−3

(şi $F_{-h} = F_h$). Să se construiască o diagramă a densităţii electronice în lungul axei x a celulei elementare.

Metoda. Întrucât $F_{-h} = F_h$, din ec. 8 rezultă că:

$$V\rho(r) = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} F_h e^{-2\pi i hx} = F_0 + \sum_{h=1}^{+\infty}(F_h e^{-2\pi i hx} + F_{-h} e^{2\pi i hx}) =$$

$$= F_0 + \sum_{h=1}^{+\infty} F_h (e^{-2\pi i hx} + e^{2\pi i hx}) = F_0 + 2\sum_{h=1}^{+\infty} F_h \cos(2\pi hx)$$

şi se evaluează suma (trunchiată la $h = 15$) pentru $x = 0$; 0,1; 0,2; ...; 1,0 (sau mai frecvent, dacă este disponibil un calculator).

Rezolvare. Rezultatele sunt reprezentate în Fig. 21.29 (curba continuă).

Comentariu. Poziţiile celor trei atomi pot fi deosebite foarte uşor. Cu cât sunt incluşi mai mulţi termeni, cu atât este mai precisă curba densităţii. Termenii care corespund la valori mari ale lui h (termenii cosinus de lungimi de undă scurte din sumă) explică detaliile mai fine ale densităţii electronice; valorile mici ale lui h explică trăsăturile largi.

Exerciţiul E21.5. Să se scrie un mic program pe calculator pentru evaluarea sumelor Fourier şi să se verifice apoi cu diferiţi factori de structură (incluzând modificarea semnelor, precum şi a amplitudinilor).

Problema fazelor

Din intensităţile măsurate I_{hkl} se determină factorii de structură F_{hkl} şi apoi, cu ecuaţia 8 se evaluează densitatea electronică ρ. I_{hkl} este însă

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

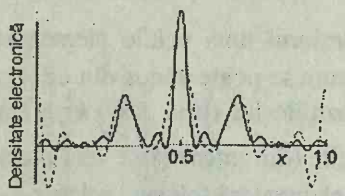


Fig. 21.29. Curba densităţii electronice calculate în exemplele 21.5 (linia continuă) şi 21.6 (linia punctată). Se constată că o alegere diferită a fazelor pentru factorii de structură conduce la o structură destul de diferită (şi, în cazul al doilea, la o densitate electronică negativă, inacceptabilă, în două regiuni).

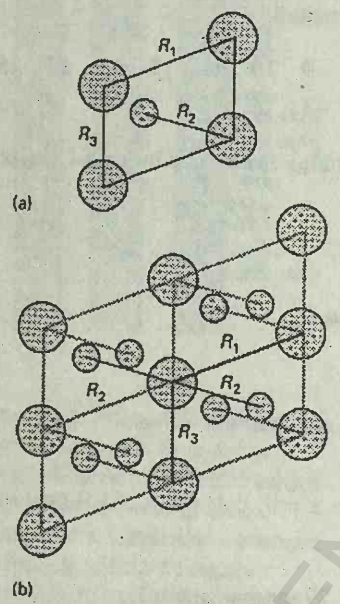


Fig. 21.30. Sinteza Patterson corespunzătoare modelului din (a) este modelul din (b). Distanţa şi orientarea fiecărui spot faţă de origine dă orientarea şi distanţa dintre o pereche de atomi din (a).

proporţional cu modulul pătrat $|F_{hkl}|^2$ şi deci nu se poate şti dacă s-a folosit $+|F_{hkl}|$ sau $-|F_{hkl}|$ în sumă. De fapt, dificultatea este mai mare pentru celulele elementare necentrosimetrice, pentru că, dacă se scrie F_{hkl} ca un număr complex $|F_{hkl}|e^{i\alpha}$, unde α este faza lui F_{hkl} şi F_{hkl} este mărimea sa, atunci intensitatea ne permite să determinăm $|F_{hkl}|$, dar nu ne spune nimic despre fază, care se poate situa oriunde, de la 0 la 360°. Această ambiguitate se numeşte **problema fazelor**. Se pot găsi unele modalităţi pentru atribuirea fazelor la factorii de structură, în caz contrar nu poate fi evaluată suma pentru ρ şi metoda ar fi inutilă.

Exemplul 21.6. *Ilustrarea problemei fazei*

Se repetă exemplul 21.5, dar se presupune că toţi factorii de structură după $h = 6$ au aceeaşi fază pozitivă.

Metoda. Se repetă evaluarea sumei celor 16 termeni, dar cu valori pozitive ale lui F pentru $h > 6$.

Rezolvare. Densitatea electronică rezultată este reprezentată în Fig. 21.29 cu o linie punctată.

Comentariu. Acest exemplu ilustrează importanţa fazei asupra factorului de structură: alegerea de faze diferite conduce la densităţi electronice destul de diferite.

Exerciţiul E21.6. Să se calculeze densitatea electronică folosind factorii de structură cu semne care alternează la creşterea lui h.

Problema fazelor poate fi rezolvată într-o anumită măsură prin diferite metode. Un procedeu frecvent folosit pentru materiale anorganice cu număr relativ mic de atomi în celula elementară este **sinteza Patterson**. În locul factorilor de structură F se folosesc valorile $|F|^2$ care pot fi obţinute din intensităţi fără ambiguitate într-o expresie asemănătoare cu ec. 8:

$$P(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}|F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \qquad (9)$$

Rezultatul unei sinteze Patterson este o schemă cu distanţele vectoriale ale atomilor (adică distanţele şi sensul dintre atomi) din celula elementară. Astfel, dacă atomul A este situat la coordonatele (x_A, y_A, z_A), iar atomul B la (x_B, y_B, z_B), atunci va exista un maxim la $(x_A - x_B, y_A - y_B, z_A - z_B)$ din schema Patterson. Va exista un maxim şi la valoarea negativă a acestor coordonate, pentru că există un vector de la B la A ca şi un vector de la A la B. Ponderea picului din schemă este proporţională cu produsul numerelor atomice ale celor doi atomi, Z_AZ_B. De exemplu, dacă celula elementară are structura arătată în Fig. 21.30a, atunci sinteza Patterson ar fi schema din Fig. 21.30b, unde poziţia fiecărui spot faţă de origine dă orientările şi distanţele tuturor perechilor de atomi din structura iniţială.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă atomii sunt grei, ei domină împrăştierea (pentru că factorii lor de împrăştiere sunt mari, de ordinul numărului lor atomic), iar poziţiile lor pot fi deduse relativ uşor. Semnul lui F poate fi acum calculat din poziţiile atomilor grei din celula elementară şi, cu o mare probabilitate, faza calculată pentru ei va fi aceeaşi cu faza pentru întreaga celulă elementară. Pentru a vedea de ce este aşa, trebuie să observăm că un factor de structură al unei celule centrosimetrice are forma:

$$F = (\pm)f_{\text{greu}} + (\pm)f_{\text{uşor}} + (\pm)f_{\text{uşor}} + \ldots$$

unde f_{greu} este factorul de împrăştiere al atomului greu, $f_{\text{uşor}}$ sunt factorii de împrăştiere pentru atomii uşori. (O expresie de această formă, dar pentru atomi cu număr atomic similar, a fost dedusă în exemplul 21.4). Toate valorile $f_{\text{uşor}}$ sunt mult mai mici decât f_{greu} şi fazele lor sunt mai mult sau mai puţin întâmplătoare, dacă atomii sunt distribuiţi în toată celula elementară. Prin urmare, efectul net al $f_{\text{uşor}}$ este de a modifica foarte puţin pe F faţă de f_{greu} şi putem fi siguri că F va avea acelaşi semn ca acela calculat din poziţia atomului greu. Această fază poate fi combinată cu valoarea $|F|$ observată (din intensitatea reflexiei) pentru a realiza o sinteză Fourier a densităţii electronice totale din celula elementară şi deci pentru a localiza atât atomii uşori cât şi atomii grei.

În metoda cunoscută ca **substituţie izomorfă**, se introduc în mod artificial atomi grei într-o moleculă complexă, fără să afecteze semnificativ structura sa. Atunci trăsăturile principale ale structurii sale se stabilesc printr-o sinteză Patterson înainte de a examina poziţiile atomilor mai uşori.

Analiza structurală modernă foloseşte în mare măsură şi **metoda directă**. Această metodă se bazează pe procedee statistice şi depinde de posibilitatea de a trata atomii dintr-o celulă elementară ca fiind distribuiţi practic la întâmplare (din punctul de vadere al radiaţiei) şi se folosesc apoi metode statistice pentru a calcula probabilităţile ca faza să aibă o anumită valoare. Este imposibil să se deducă relaţii între anumiţi factori de structură şi sumele (sau sume de pătrate) ale altora, care au efect de constrângere a fazelor la anumite valori (cu probalilitate mare, dacă factorii de structură sunt mari). De exemplu, **relaţia probabilităţii Sayre** are forma:

semnul lui $F_{h+h',\,k+k',\,l+l'}$ este egal probabil cu (semnul lui F_{hkl})× ×(semnul lui $F_{h'k'l'}$) (10)

De exemplu, dacă F_{122} şi F_{232} sunt ambii negativi, atunci este foarte probabil ca F_{354} să fie pozitiv.

Întrucât relaţiile statistice pot fi construite în programe pe calculator, determinarea structurii unui cristal dintr-o colecţie de intensităţi observate a devenit aproape complet automată. Din păcate, încrederea în tratarea directă scade cu $1/N^{1/2}$, unde N este numărul de atomi din celula elementară. Cu toate acestea, tehnicile curente permit folosirea metodelor directe pentru cristale cu $N < 100$.

BCU IAŞI / COLECŢIA MUZEULUI DE ISTORIE A CĂRŢII

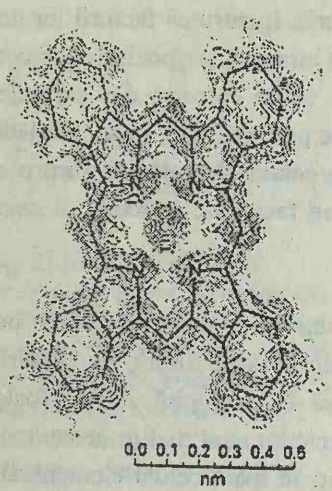


Fig. 21.31. Conturul densităţii electronice pentru ftalocianina de nichel, calculat prin sinteză Fourier din factori de structură observaţi (J.M. Robertson, *Organic crystals and molecules*, Cornell University Press (1953)). A fost suprapusă structura convenţională. În acest prim exemplu, se observă că metoda nu indică atomii de hidrogen.

Procedeul general

Tehnica de raze X depinde de disponibilitatea de a obţine un monocristal din probă. Sunt necesare doar cristale mici (cu dimensiuni de 0,1 – 0,5 mm şi chiar mai mici, dacă se folosesc surse sincrotronice), dar acestea trebuie să fie de înaltă calitate. Această necesitate a condus la eforturi mari pentru a obţine monocristale de la molecule mari, de importanţă biologică, cum sunt proteinele. Odată obţinut un monocristal se realizează indexarea şi determinarea caracteristicilor celulelor elementare într-un difractometru. Se măsoară apoi intensităţile şi se interpretează ca factori de structură, cu semnele atribuite prin metoda directă sau printr-o sinteză Patterson preliminară. Se poate apoi calcula densitatea electronică şi trasa o diagramă contur, ca în Fig. 21.31. Sinteze de date asupra simetriei celulelor şi a dimensiunilor şi poziţiilor atomilor din compuşi organici sunt cuprinse în *fişierul de date cristalografice de la Cambridge*, iar informaţii similare pentru compuşi anorganici sunt publicate în *Baza de date pentru structura cristalelor anorganice*. Vom relua subiectul în capitolul 23 când se va examina structura macromoleculelor.

Pot fi folosite diferite tehnici de corecţie. De exemplu, atomii vibrează în jurul poziţiilor lor medii, ceea ce estompează localizarea lor. Se poate calcula mărimea estompării şi elimina din harta densităţii electronice. Se folosesc apoi tehnici de **rafinare** matematică pentru a perfecţiona coordonatele aproximative ale atomilor, obţinute din sinteze Fourier cu faze imperfect sincronizate.

Rezultatele remarcabile obţinute prin difracţia de raze X o recomandă ca pe o tehnică ideală pentru determinarea structurilor. Aceasta este valabil cu excepţia câtorva restricţii. Prima este restricţia de stare solidă. Trebuie să reamintim că moleculele biologice în starea lor naturală sunt relaxate şi că împachetarea lor în fază solidă impune constrângeri asupra stereochimiei lor. Această problemă probabil nu este atât de severă pe cât pare, pentru că probele de macromolecule biologice conţin adesea o mare proporţie de apă şi mediul înconjurător al macromoleculei este similar cu mediul său dintr-o celulă vie. Când se doreşte să se studieze probe fluide, se poate folosi rezonanţa magnetică nucleară, iar dezvoltarea tehnicilor de rezonanţă speciale, ca efectul Overhauser nuclear (§18.6) a permis studiul enzimelor în mediul lor natural. O altă limitare (care face RMN ca o metodă complementară) este răspunsul slab al difracţiei de raze X la prezenţa atomilor de hidrogen (pentru că au prea puţini electroni pentru împrăştiere). Sensibilitatea instrumentelor moderne însă permite în prezent şi detectarea atomilor de hidrogen.

INFORMAŢII OBŢINUTE DIN ANALIZA DE RAZE X

Legăturile dintr-un solid pot fi de diferite feluri. Cele mai simple (în principiu) sunt metalele, unde electronii sunt delocalizaţi pe întreaga reţea

BCU IASI / CENTRU

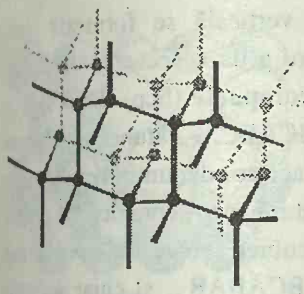


Fig. 21.32. Un fragment din structura diamantului. Fiecare atom de C este legat tetraedric de patru vecini. Această structură cadru conduce la un cristal rigid cu o mare conductivitate termică.

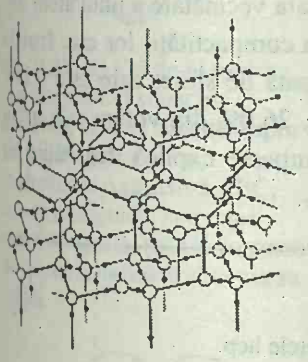


Fig. 21.33. Un fragment din structura cristalină a gheţii (gheaţa I). Fiecare atom de O este în centrul unui tetraedru de patru atomi de O, la o distanţă de 276 pm. Atomul de O central este legat prin două legături O-H scurte de doi atomi de H şi prin două legături de hidrogen lungi de atomii de H de la două molecule vecine. În total, structura constă din plane de inele hexagonale îndoite de molecule de H_2O (ca forma scaun a ciclohexanului).

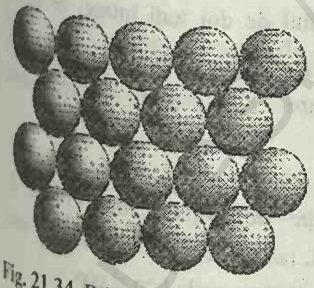


Fig. 21.34. Primul strat de sfere împachetate compact folosit pentru construirea unei structuri tridimensionale compacte.

ordonată a cationilor identici şi menţin întregul sistem într-o structură rigidă, dar maleabilă. În multe cazuri, structurile lor cristaline sunt rezultatul modului în care cationii metalici sferici se pot împacheta într-o aranjare ordonată.

În solidele covalente, legăturile covalente într-o orientare definită spaţial leagă atomii într-o reţea care se extinde pe întreg cristalul. Cerinţa de legături dirijate, care au doar un efect slab în structura multor metale, ridică acum noi probleme geometrice de împachetare a sferelor şi se pot forma structuri extinse şi complicate. Un exemplu bine cunoscut de solid covalent este diamantul (Fig. 21.32), în care fiecare atom de C hibridizat sp^3 este legat tetraedric de patru vecini ai săi. Solidele covalente sunt în mod frecvent dure şi nereactive.

Solidele moleculare, care formează marea majoritate a determinărilor structurale moderne sunt legate prin interacţiuni van der Waals (care vor fi tratate în detaliu în capitolul 22). Structura cristalină observată este soluţia naturii la problema condensării obiectelor de forme diferite în agregate cu minim de energie (de fapt, pentru temperaturi peste zero, cu minim de energie Gibbs). Prevederea structurii este o problemă foarte dificilă şi rareori posibilă. Problema este complicată suplimentar de rolul legăturilor de hidrogen, care în unele cazuri determină structura cristalină, ca în cazul gheţii (Fig. 21.33), iar în altele (ex. fenolul) distorsionează o structură determinată în cea mai mare parte de interacţiunile van der Waals.

21.6. Împachetarea sferelor identice: cristale metalice

Majoritatea elementelor metalice cristalizează într-una din trei forme simple, din care două pot fi explicate prin organizarea sferelor în împachetarea cea mai compactă posibilă.

Impachetarea compactă

În Fig. 21.34 este prezentat un **strat împachetat compact** de sfere identice, care ocupă la maximum spaţiul disponibil. O structură tridimensională compactă se formează prin suprapunerea unul peste altul de astfel de straturi împachetate compact. Dar această stivuire se poate realiza în diferite moduri, conducând la **politipuri** compacte sau structuri identice în două dimensiuni (pe straturi împachetate compact), dar care diferă în cea de-a treia dimensiune.

Al doilea strat împachetat compact poate fi format prin plasarea sferelor în adâncîturile primului strat (Fig. 21.35). Cel de-al treilea strat poate fi adăugat în două moduri. Într-unul, sferele sunt plasate astfel încât să reproducă primul strat (Fig. 21.36a) conducând la un model ABA de straturi. În celălalt, sferele pot fi plasate peste golurile din primul strat (Fig. 21.37a) conducând la un model ABC.

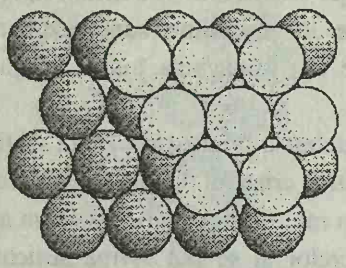


Fig. 21.35. Al doilea strat de sfere împachetate compact ocupă adânciturile din primul strat. Cele două straturi sunt componenta AB a structurii compacte.

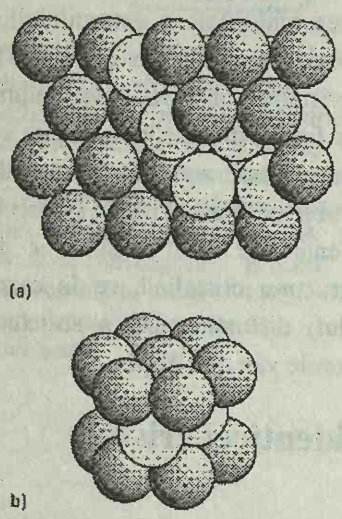


Fig. 21.36. (a) Cel de al treilea strat de sfere compacte poate ocupa adânciturile, situându-se chiar deasupra sferelor din primul strat şi rezultând o structură ABA, care corespunde la o împachetare hexagonal compactă. (b) Un fragment dintr-o structură cu simetrie hexagonală.

Dacă cele două modele se repetă pe verticală se formează două politipuri. Dacă se repetă modelul ABA pentru a da o secvenţă de straturi ABABAB... , atunci sferele sunt **hexagonal compacte** (hcp). Dacă însă se repetă modelul ABC pentru a da secvenţa ABCABC... , atunci sferele sunt într-o **reţea cubică compactă** (ccp). Originea acestor denumiri rezultă şi din figurile 21.36b şi 21.37b, respectiv. Structura ccp conduce la celule elementare cu feţe centrate şi se mai notează cubică F (sau fcc - pentru cub cu feţe centrate). Sunt posibile şi structuri ABCABAB... şi chiar secvenţe dezordonate, dar politipurile hcp şi ccp sunt cele mai importante şi ne vom referi numai la acestea. Unele elemente care posedă aceste structuri sunt trecute în tabelul 21.2.

Compactitatea structurilor ccp şi hcp este indicată de **cifra de coordinare**, adică numărul de atomi din imediata vecinătate a unui atom dat, care este 12 în ambele cazuri. O altă măsură a compactităţii lor este **fracţia de împachetare**, adică fracţia din spaţiu ocupată de sfere, care este 0,740. Adică, într-un solid compact de sfere identice, 26,0% din volum este spaţiu gol. Faptul că majoritatea metalelor sunt compacte explică densităţile lor mari.

Exemplul 21.7. *Calculul fracţiei de împachetare*

Să se calculeze fracţia de împachetare a unei reţele hcp.

Metoda. Vom calcula mai întâi volumul unei celule elementare şi apoi volumul total al sferelor care-l ocupă total sau parţial. Prima parte de calcul este un exerciţiu simplu de geometrie, folosind faptul că volumul unei prisme dreptunghiulare este aria bazei ori înălţimea. A doua parte implică determinarea fracţiei de sfere care ocupă celula.

Rezolvare. Se va folosi Fig. 21.38. Aria bazei celulei elementare (paralelogramul haşurat) este $\sqrt{3}R \times 2R$. Stratul următor de atomi este situat deasupra punctului marcat B, care este la distanţa $R/\cos 30° = 2R/\sqrt{3}$ faţă de centrul ionului adiacent. Ionul situat deasupra are centrul la o distanţă $2R$ de ionii menţionaţi şi este deci la o înălţime $\{(2R)^2 - (2R/\sqrt{3})^2\}^{\frac{1}{2}} = 2(\frac{2}{3})^{\frac{1}{2}}R$. Inălţimea celulei elementare este dublul acestei valori, adică $4(\frac{2}{3})^{\frac{1}{2}}R$. Volumul celulei elementare este (aria)×(înălţimea) = $=(2\times\sqrt{3})R^2 \times 4(\frac{2}{3})^{\frac{1}{2}}R = 8\times\sqrt{2}R^3$. Există echivalentul de doi ioni întregi pe celula elementară şi deci volumul pe ion este de $4\times\sqrt{2}R$. Volumul unui ion sferic este $\frac{4}{3}\pi R^3$. Prin urmare, fracţia de împachetare a spaţiului "total" este $\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)/\left(4\times\sqrt{2}R^3\right) = \pi/(3\times\sqrt{2}) = 0{,}740$.

Comentariu. O structură ccp are aceeaşi fracţie de împachetare. Fracţia de împachetare a unei structuri cubice I (bcc) este 0,68, iar a unei structuri cubice P este 0,52, deci amândouă sunt mai puţin împachetate decât structurile hcp şi ccp.

Exerciţiul E21.7. Să se calculeze fracţia de împachetare a unui solid cubic alcătuit din sfere identice. [0,68]

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

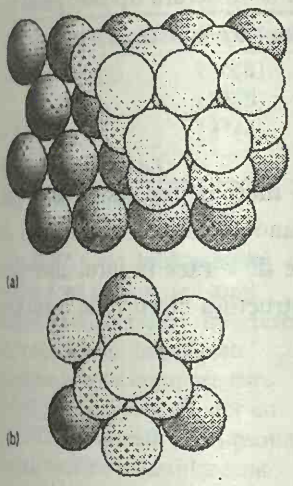


Fig. 21.37. (a) Cel de-al treilea strat mai poate fi situat în adâncituri, care nu sunt deasupra sferelor din primul strat, conducând la o structură ABC, ceea ce corespunde la o rețea cubică compactă. (b) Un fragment de structură, indicând simetria sa cubică.

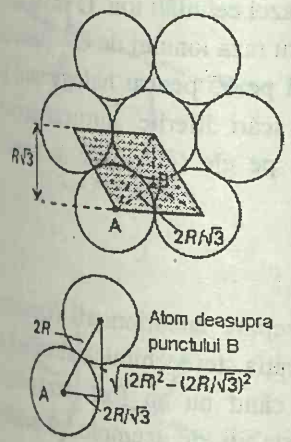


Fig. 21.38. Calcularea fracției de împachetare a unei celule elementare hcp.

Structuri mai puțin compacte

După cum se observă în tabelul 21.2, o serie de metale uzuale adoptă structuri mai puțin compacte. Abaterea de la împachetarea compactă sugerează că legătura covalentă specifică dintre atomii vecini începe să influențeze structura și impune o aranjare geometrică specifică. O astfel de aranjare conduce la o structură cubică I (bcc - pentru un cub centrat intern), cu o sferă în centrul unui cub format din alte opt sfere. Cifra de coordinare a unei structuri bcc este doar 8, dar există încă 6 atomi nu prea depărtați față de cei 8 vecini cei mai apropiați. Fracția de împachetare este doar 0,68, indicând că doar cca. două treimi din spațiul disponibil este practic ocupat.

Tabelul 21.2. Structuri cristaline ale unor elemente

Structura	Elemente
hcp*	Be, Cd, Co, He, Mg, Sc, Ti, Zn
fcc* (ccp, cub F)	Ag, Al, Ar, Au, Ca, Cu, Kr, Ne, Ni, Pd, Pt, Rh, Rn, Sr, Xe
bcc (cub I)	Ba, Cs, Cr, Fe, K, Li, Mn, Mo, Rb, Na, Ta, W, V
cub P	Po

* Structuri compacte.

21.7. Cristale ionice

La modelarea cristalelor de compuși ai ionilor monoatomici prin aranjarea sferelor este esențial să se permită raze ionice diferite (în general cationii sunt mai mici decât anionii) și sarcini diferite. Cifra de coordinare a unui ion este numărul celor mai apropiați vecini cu sarcină opusă. Cationii și anionii pot avea înconjurări diferite în același cristal.

Chiar dacă întâmplător ionii au aceleași dimensiuni, problema de a asigura neutralitatea electrică a celulei elementare face imposibilă realizarea structurilor compacte cu coordinarea 12. Ca rezultat, solidele ionice sunt în general mai puțin dense decât metalele. Cea mai bună împachetare care poate fi realizată este prin coordinarea 8, ca **structura tip clorură de cesiu** (Fig. 21.39), în care fiecare cation este înconjurat de opt anioni și fiecare anion este înconjurat de opt cationi. În structura clorurii de cesiu, un ion de o sarcină ocupă centrul unei celule elementare cubice cu opt contraioni la colțurile sale. Structura este adoptată de CsCl precum și de CsBr, CsI, CaS, CsCN (cu unele distorsiuni) și CuZn.

Când razele ionilor diferă mai mult decât în CsCl, nici împachetarea cu coordinarea 8 nu mai poate fi realizată. O structură frecvent adoptată este **structura tip sare gemă** cu coordinarea 6 (Fig. 21.40), specifică pentru NaCl. În această structură, fiecare cation este înconjurat de șase anioni și fiecare anion este încojurat de șase cationi. Structura sării geme poate fi interpretată prin întrepătrunderea a două rețele cubice F (fcc) ușor dilatate, una a cationilor și alta a anionilor. Pe lângă NaCl, acest tip de structură este prezent și în mulți alți compuși MX, incluzând KBr, AgCl, MgO și ScN.

BCU IAȘI

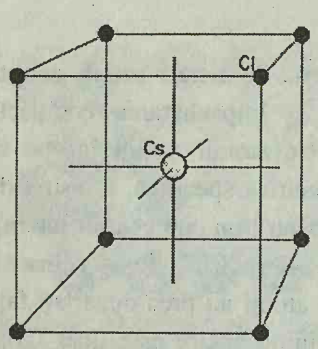


Fig. 21.39. Structura tip clorură de cesiu constă din două reţele cubice simple care se întrepătrund, una a cationilor şi cealaltă a anionilor, astfel încât fiecare cub de ioni de un fel are în centrul său un contraion.

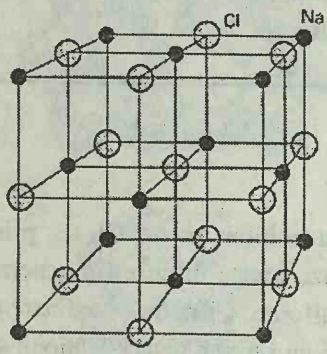


Fig. 21.40. Structura tip sare gemă (NaCl) constă din două reţele cubice cu feţele centrate uşor extinse, care se întrepătrund. Întregul ansamblu prezentat aici este o celulă elementară.

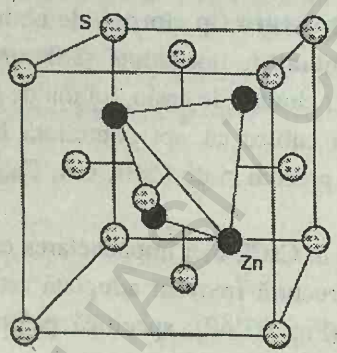


Fig. 21.41. Structura formei sfalerit a ZnS indică poziţia atomilor de Zn în golurile tetraedrice formate în reţeaua atomilor de S. (Există un atom de S în centrul cubului, în interiorul tetraedrului de atomi de Zn.)

Trecerea de la structura tip clorură de cesiu la structura tip sare gemă are loc (uneori) conform **regulii raportului de raze**, care se bazează pe valoarea raportului razelor:

$$\gamma = \frac{r_{\text{mai mic}}}{r_{\text{mai mare}}} \qquad (11)$$

Cele două raze sunt cele pentru ionii mai mari şi mai mici din cristal. Regula raportului razelor se deduce considerând problema geometrică de împachetare a numărului maxim de sfere rigide de o rază în jurul unei sfere rigide de o rază diferită. Regula stabileşte că structura clorurii de cesiu este de aşteptat când

$$\gamma > \sqrt{3} - 1 = 0{,}732$$

iar structura sării geme este de aşteptat când:

$$\sqrt{2} - 1 = 0{,}414 < \gamma < 0{,}732$$

Pentru $\gamma < 0{,}414$, cea mai eficientă împachetare conduce la tetracoordinare, ca în forma sfalerit (sau blendă) a ZnS (Fig. 21.41). Abaterea de la o structură prevăzută poate fi luată ca o indicaţie de trecere de la legătura ionică la legătura covalentă; totuşi, o sursă importantă de neîncredere este arbitrariul razelor ionice şi variaţia lor cu cifra de coordinare.

Razele ionice se deduc din distanţa internucleară dintre ionii adiacenţi dintr-un cristal. Trebuie însă să împărţim distanţa totală dintre cei doi ioni, prin definirea razei unui ion şi apoi deducerea razei celuilalt ion. O scară larg folosită se bazează pe valoarea de 140 pm pentru raza ionului de O^{2-} (tabelul 21.3); există însă şi alte scări (ca aceea bazată pe F^- pentru halogenuri) şi este important să nu se amestece valorile de la scări diferite. Întrucât aceste raze ionice sunt arbitrare, previziunile bazate pe ele (cum este şi regula raportului razelor) trebuie privite cu precauţie.

21.8. Configuraţii absolute

Deşi de mult timp a fost posibil să se separe enantiomerii (izomeri chirali, cu imaginea în oglindă, §15.3), configuraţia stereochimică absolută a unui izomer nu a putut fi determinată până când nu au fost dezvoltate tehnicile de difracţie de raze X. Acum se poate stabili, de exemplu, că acidul D-tartric (**2**) este izomerul răspunzător pentru rotaţia luminii în sensul orar (adică este izomerul (+)) şi că acidul L-tartric (**3**) este izomerul (–). Metoda razelor X nu este aceea banală, pentru că enantiomerii dau spectre de difracţie aproape identice. Informaţiile asupra configuraţiei absolute sunt conţinute în faza radiaţiei difractate şi extragerea ei se bazează pe tehnica dezvoltată de J.M. Bijvoet.

Considerăm mai întâi diagramele din Fig. 21.42a şi a', care reprezintă un cristal idealizat şi imaginea sa în oglindă. Acest model se aseamănă cu aranjarea atomilor de S şi Zn din blendă, care a fost prima configuraţie absolută determinată (de Koster, Kroll şi Prins, în 1930). Tehnica pe care o descriem a fost folosită pentru a arăta că feţele luminoase (111) ale cristalului

(Fig. 21.43) au atomi de S pe suprafaţă, în timp ce feţele întunecoase (111) au pe suprafaţă atomi de Zn. Fiecare plan de atomi conduce la o undă împrăştiată, iar suprapunerile sunt indicate în Fig. 21.42. Notăm că două suprapuneri au aceeaşi amplitudine, dar diferă prin fază. Modelul de difracţie are deci aceeaşi intensitate pentru fiecare enantiomer şi, în acest stadiu, nu poate fi folosit pentru a se distinge între ei.

Tabelul 21.3. Raze ionice, *R*/pm

Na^+	102(6†),	116(8)
K^+	138(6),	151(8)
F^-	128(2),	131(4)
Cl^-	181(compact)	

† Cifra de coordinare

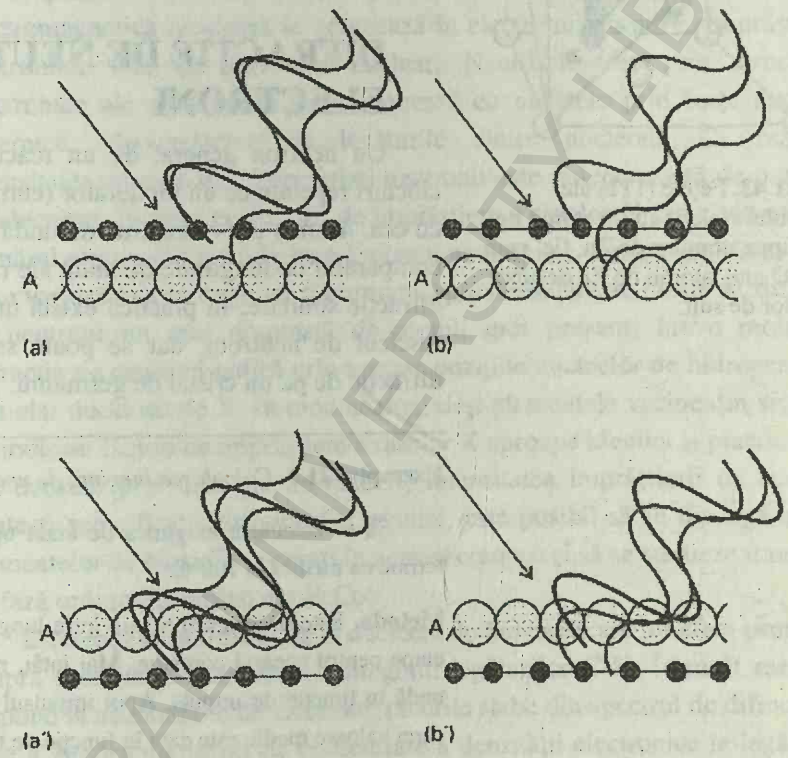
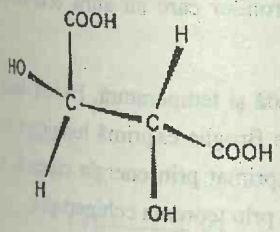
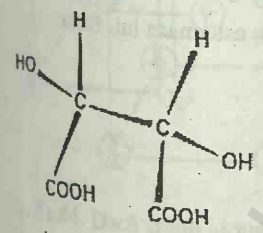


Fig. 21.42. Cele două versiuni pentru două straturi de atomi reprezintă enantiomeri. Interferenţa dintre undele lor împrăştiate conduce la unde compuse care diferă prin fază (a şi a'), dar nu poate fi determinată faza absolută, iar intensităţile reflexiilor sunt identice. Dacă însă A modifică faza undelor pe care le împrăşie, atunci suprapunerile rezultate diferă atât prin amplitudine cât şi prin fază (b şi b'); reflexiile au intensităţi diferite şi se poate stabili configuraţia absolută.



D (+) - Acid tartaric

2



L (-) - Acid tartaric

3

Esenţa metodei constă în folosirea razelor X apropiate de frecvenţa de absorbţie a unei specii de atom din probă. Koster, Kroll şi Prins, de exemplu, au folosit radiaţia $L\alpha$ a aurului (127,6 pm) care este apropiată de începutul unei benzi de absorbţie a zincului (care începe la 128,3 pm). În dezvoltarea acestei metode de către Bijvoet pentru studiul acidului tartric, s-a încorporat în compus un atom de Rb (el a folosit tartratul de rubidiu şi sodiu) cu raze X de la o ţintă de zirconiu. Atomii cu absorbţii apropiate de frecvenţa razelor X introduc o defazare suplimentară în razele X împrăştiate. Un mod simplu de a descrie deplasarea suplimentară de fază este să ne imaginăm razele X care excită atomul şi sunt întârziate în acest proces. Efectul se numeşte **împrăştiere anormală.**

Dacă stratul marcat cu A în cristal conţine puncte de împrăştiere anormală, atunci undele împrăştiate sunt indicate în Fig. 21.42b şi b'. Este important că suprapunerile diferă acum uşor în amplitudine, nu chiar în fază, astfel că intensităţile difractate sunt uşor diferite în fiecare caz. Prin urmare, enantiomerii pot fi deosebiţi pentru că diferă intensităţile de împrăştiere.

Difractometrele moderne sunt atât de sensibile că nu mai este strict necesară incorporarea unui atom greu. Acum este posibil să se detecteze

BCU IAŞI / COLECŢIA UNIVERSITATEA LIBRARY

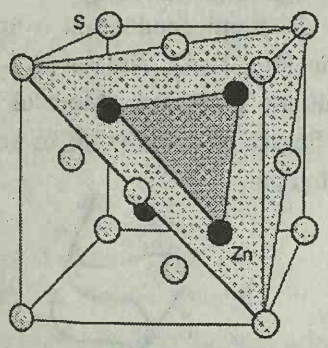


Fig. 21.43. Feţele (111) ale cristalului sfalerit au fie atomii de S desupra atomilor de Zn, fie, cum se arată aici, atomii de Zn desupra atomilor de sulf.

variaţiile mici de intensitate provenite de la atomii uşori prezenţi de obicei. Totuşi, procedeul este mult mai simplu şi mai sigur dacă sunt prezenţi unii atomi relativ grei (ca S sau Cl). Împrăştierea anormală depinde puternic de lungimea de undă a radiaţiei X. Astfel, atomii mai uşori decât S şi Cl dau efecte mici pentru radiaţia $K\alpha$ a Mo şi trebuie folosită atunci radiaţia $K\alpha$ a Cu.

DIFRACŢIE DE NEUTRONI ŞI DE ELECTRONI

Un neutron generat de un reactor şi încetinit la viteze termice prin ciocniri repetate cu un moderator (cum este grafitul) până când se deplasează cu cca. 4 km/s are o lungime de undă de cca. 100 pm. Întrucât 100 pm este comparabil cu lungimile de undă ale razelor X, pot fi aşteptate fenomene de difracţie similare. În practică există un domeniu de lungimi de undă într-un fascicul de neutroni, dar se poate selecta un fascicul monocromatic prin difracţie de un cristal de germaniu.

Exemplul 21.8. *Calcularea lungimii de undă tipice a neutronilor termici*

Să se calculeze lungimea de undă tipică a neutronilor care au atins echilibrul termic cu mediul la 100°C.

Metoda. Este necesară o relaţie între lungimea de undă şi temperatură. Există două etape pentru această corelaţie. Mai întâi, relaţia lui de Broglie exprimă lungimea de undă în funcţie de impuls. Apoi impulsul poate fi exprimat prin energia cinetică, a cărei valoare medie este dată în funcţie de temperatură prin teorema echipartiţiei.

Rezolvare. Relaţia lui de Broglie stabileşte că $\lambda = h/p$. Apoi, din principiul echipartiţiei se ştie că energia cinetică de translaţie medie a unui neutron la o temperatură T, care se deplasează în direcţia x, este $E_K = \frac{1}{2}kT$. Energia cinetică este egală şi cu $p^2/2m$, unde p este impulsul neutronului, iar m este masa lui. Deci:

$$p = (mkT)^{\frac{1}{2}}$$

Rezultă că lungimea de undă a neutronului este:

$$\lambda = \frac{h}{(mkT)^{\frac{1}{2}}}$$

Prin urmare, la 100°C:

$$\lambda = \frac{6{,}626\times10^{-34}\ \text{Js}}{\{(1{,}675\times10^{-27}\ \text{kg})\times(1{,}381\times10^{-23}\ \text{J K}^{-1})\times(373\ \text{K})\}^{\frac{1}{2}}} = 226\ \text{pm}$$

Exerciţiul E21.8. Să se calculeze temperatura necesară pentru ca lungimea de undă a neutronilor să fie de 100 pm. [1,6×10³ C]

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR

Electronii pot fi acceleraţi la energii precis controlate cu o diferenţă de potenţial cunoscută. Prin accelerare cu 10 keV ei capătă o lungime de undă de 12 pm, ceea ce îi face potriviţi şi pentru studii structurale.

21.9. Difracţie de neutroni

Împrăştierea razelor X este produsă de oscilaţiile pe care o undă electromagnetică incidentă le generează în electronii atomilor. Împrăştierea neutronilor este un fenomen nuclear. Neutronii trec prin structurile electronice ale atomilor şi interacţionează cu nucleele prin forţe nucleare puternice, răspunzătoare de legăturile dintre nucleoni. Ca rezultat, intensitatea cu care sunt împrăştiaţi neutronii este independentă de numărul de electroni. În timp ce factorii de împrăştiere a razelor X cresc puternic cu numărul atomic, factorii de împrăştiere a neutronilor variază mult mai puţin şi nu variază nici cu unghiul. Ca urmare, spre deosebire de razele X, difracţia de neutroni nu este dominată de atomii grei prezenţi într-o moleculă. Difracţia de neutroni indică prin urmare poziţiile nucleelor de hidrogen mult mai clar decât razele X. În mod analog, deşi elementele vecine din sistemul periodic au factori de împrăştiere a razelor X aproape identici şi practic nu se pot deosebi prin difracţie de raze X, intensitatea împrăştierii de neutroni poate fi semnificativ diferită. Ca rezultat, este posibil să se distingă atomii elementelor ca Ni şi Co prezenţi în acelaşi compus şi să se studieze tranziţiile de fază ordine-dezordine din FeCo.

Diferenţa de sensibilitate la nucleele de hidrogen are un efect pronunţat asupra preciziei de măsurare a lungimii legăturilor C-H. Întrucât razele X răspund la acumulările de electroni, picurile slabe din spectrul de difracţie de raze X reprezintă poziţii de concentrare a densităţii electronice în legături şi această densitate poate fi deplasată spre atomul de C. De exemplu, măsurătorile de raze X pe zaharoză dau R(C-H) = 96 pm; măsurătorile efectuate cu ajutorul metodei difracţiei de neutroni, care este sensibilă la poziţia nucleelor, dau R(C-H) = 109.5 pm. Lungimea legăturilor O-H din zaharoză prezintă diferenţe similare, fiind de 79 pm prin raze X şi 97 pm prin neutroni.

O altă proprietate a neutronilor care-i deosebeşte de fotonii de raze X este că posedă un moment magnetic datorită spinului lor. Acest moment magnetic se poate cupla cu câmpurile magnetice ale ionilor dintr-un cristal (dacă au electronii impari) şi modifică modelul de difracţie. Un exemplu simplu de **împrăştiere magnetică** este furnizat de cromul metalic. Reţeaua este cubică I (bcc), iar modelul de difracţie folosind razele X are absenţe sistematice. Aceste absenţe nu se observă când se folosesc neutroni, pentru că structura este astfel că atomii situaţi în centrul celulei au momente magnetice opuse celor din colţuri, iar structura este considerată ca fiind formată din două reţele care se întrepătrund (Fig. 21.44) de atomi de Cr diferiţi magnetic. Prin urmare, deşi atomii sunt identici în raport cu razele X, ei sunt diferiţi din punctul de vedere al neutronilor şi se observă intensitate de difracţie şi la absenţele sistematice prevăzute în razele X. Difracţia de

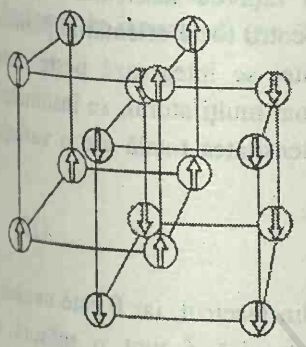


Fig. 21.44. Dacă spinii atomilor din nodurile reţelei sunt ordonaţi ca în acest material antiferomagnetic, unde spinii unui set de atomi sunt orientaţi antiparalel cu spinii celuilalt set, atunci difracţia de neutroni detectează două reţele cubice simple întrepătrunse datorită interacţiunii magnetice a neutronului cu atomii, în timp ce difracţia de raze X detectează o singură reţea bcc.

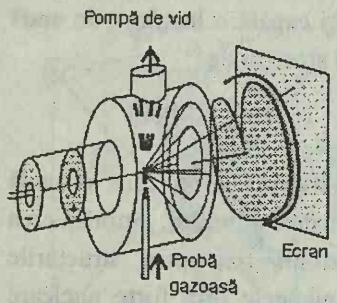


Fig. 21.45. Schema unui aparat de difracţie de electroni. Modelul de difracţie este fotografiat pe un ecran fluorescent. Un sector rotitor în formă de inimă amplifică împrăştierea de la poziţiile nucleare şi suprimă fondul care variază continuu datorită împrăştierii de la distribuţia continuă a electronilor din moleculă.

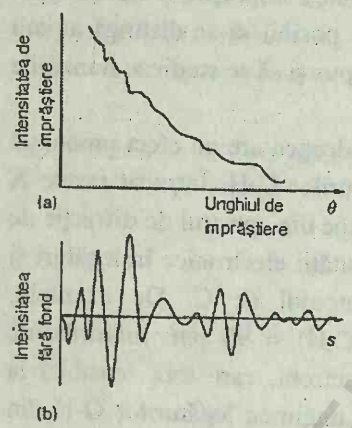


Fig. 21.46. (a) Intensitatea de împrăştiere constă dintr-un fond care variază continuu, cu unde suprapuse. (b) Undele sunt intensificate cu un sector rotitor situat în faţa ecranului şi apoi un densitometru preia înregistrarea fotografică, reprezentată în funcţie de $s = (4\pi/\lambda)\sin\frac{1}{2}\theta$.

neutroni este deosebit de importantă pentru investigarea acestor reţele ordonate magnetic.

21.10. Difracţie de electroni

Electronii sunt puternic împrăştiaţi prin interacţiunea lor cu sarcinile electronilor şi nucleelor şi nu pot fi folosiţi pentru studierea interiorului probelor solide. Ei pot fi însă folosiţi pentru studierea moleculelor în fază gazoasă, pe suprafeţe şi în filme subţiri.

Schema unui aparat tipic de difracţie de electroni este ilustrată în Fig. 21.45. Electronii sunt emişi de la filamentul fierbinte din stânga şi sunt accelerați printr-un gradient de potenţial. Ei trec apoi prin curentul de gaz şi pe un ecran fluorescent. (Modificările folosite când se studiază suprafeţe sunt descrise în §28.9). Proba gazoasă prezintă toate orientările posibile ale distanţelor interatomice faţă de fasciculul de electroni şi modelul de difracţie rezultat este asemănător cu o fotografie de la înregistrarea difracţiei de raze X în pulbere. Modelul constă dintr-o serie de unde concentrice pe un fond de intensitate ce scade continuu cu creşterea unghiurilor de împrăştiere (Fig. 21.46a). Undele se datoresc împrăştierii precis definite de poziţiile nucleare, iar fondul se datoreşte împrăştierii de la distribuţia densităţii electronice din moleculă, mai puţin definită. O cale de eliminare a acestui fond nedorit este introducerea în faţa ecranului a unui disc rotitor în formă de inimă. Discul expune părţile laterale mai mult decât pe cele interioare şi ajută la intensificarea undelor (Fig. 21.46b).

Se poate calcula împrăştierea de la o pereche de nuclee situate la o distanţă R_{ij} şi orientate la un unghi definit faţă de fasciculul incident. Modelul de difracţie total se calculează apoi pentru toate orientările posibile ale acestei perechi de atomi. Cu alte cuvinte, se integrează peste toate orientările. Dacă molecula este alcătuită din mai mulţi atomi, se însumează peste contribuţia de la toate perechile, iar intensitatea totală are o variaţie unghiulară dată de **ecuaţia lui Wierl**:

$$I(\theta) = \sum_{i,j} f_i f_j \frac{\sin sR_{ij}}{sR_{ij}} \qquad s = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\tfrac{1}{2}\theta \tag{12}$$

unde λ este lungimea de undă a electronilor din fascicul, iar θ este unghiul de împrăştiere. Factorii de împrăştiere electronică f sunt o măsură a intensităţii puterii de împrăştiere a electronilor din atomi.

Spectrul de difracţie de electroni furnizează distanţele dintre toate perechile posibile de atomi din moleculă (nu numai pe cei legaţi). Când există puţini atomi, picurile pot fi analizate destul de rapid şi analiza se realizează presupunând o geometrie şi calculând modelul de intensităţi pe baza ecuaţiei lui Wierl. Verificarea cea mai bună este considerată geometria reală a moleculei.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Semnificaţia unei **unităţi asimetrice** şi a unei reţele în descrierea structurii cristalelor (§21.1).
2. Celula **elementară** a unei reţele cristaline şi clasificarea reţelelor în **sisteme cristaline** pe baza simetriilor **principale** (§21.1).
3. Reţele **Bravais** şi clasificarea lor în diferite tipuri (Fig. 21.7).
4. Descrierea planurilor reţelei folosind **indici Miller** (§21.2) şi calculul distanţei dintre ele (ec. 2).
5. Principiile **difracţiei de raze X** şi interpretarea unei **reflexii** folosind **legea lui Bragg** (ec. 3).
6. Metoda **Debye-Scherrer** folosind probe în pulbere (§21.4).
7. **Indexarea** reflexiilor în metoda Debye-Scherrer şi identificarea simetriei celulei elementare (exemplul 21.3).
8. Originea **absenţelor sistematice** (§21.4) şi intensitatea de împrăştiere în funcţie de **factorii de împrăştiere** ai atomilor (ec. 5).
9. Tehnica **Bragg** de difracţie de raze X folosind un monocristal şi un **difractometru cu patru cercuri** (§21.5).
10. Interpretarea difracţiei de raze X în funcţie de **factorul de structură** (ec. 7 şi exemplul 21.4) şi folosirea factorilor de structură în **sinteza Fourier** a densităţii electronice (ec. 8 şi exemplul 21.5).
11. **Problema fazelor, sinteza Patterson** şi **metoda directă** pentru rezolvarea problemei fazelor (§21.5).
12. **Structuri compacte** de sfere identice, **politipuri** posibile, **cifra de coordinare** şi **fracţia de împachetare** a reţelei (§21.6).
13. **Structura tip clorură de cesiu** (Fig. 21.39) şi **structura tip sare gemă** (Fig. 21.40) întâlnite în unele solide ionice.
14. **Regula raportului razelor** pentru prevederea structurii şi definiţiei convenţionale a razei ionice (§21.7).
15. Determinarea **configuraţiilor absolute** folosind împrăştierea anormală (§21.8).
16. Principiile **difracţiei de neutroni**, în special pentru detectarea poziţiei atomilor de hidrogen şi rolul **împrăştierii magnetice** (§21.9).
17. Principiile **difracţiei de electroni** (§21.10) şi interpretarea împrăştierii în funcţie de ecuaţia lui Wierl (ec. 12).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

22 PROPRIETĂŢI ELECTRICE ŞI MAGNETICE ALE MOLECULELOR

Proprietăţi electrice

22.1. Moment de dipol electric permanent şi indus

22.2. Indicele de refracţie

Forţe intermoleculare

22.3. Interacţiuni între dipoli

22.4. Interacţiuni repulsive şi totale

22.5. Interacţiuni moleculare în fascicule

Proprietăţi magnetice

22.6. Susceptibilitatea magnetică

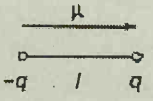
22.7. Momentul magnetic permanent

22.8. Momente magnetice induse

Verificarea cunoştinţelor

În acest capitol se vor examina unele proprietăţi electrice şi magnetice ale moleculelor şi se vor interpreta în funcţie de structura lor electronică. Proprietăţile pe care le vom considera includ momente de dipol electric şi polarizabilităţi ale moleculelor şi unele proprietăţi legate de indicele de refracţie, activitate optică şi forţe intermoleculare. Toate aceste proprietăţi reflectă măsura în care nucleele atomilor exercită controlul asupra electronilor dintr-o moleculă, fie producând acumularea electronilor în anumite regiuni, fie permiţându-le să răspundă mai mult sau mai puţin efectelor câmpurilor exterioare. Se vor discuta de asemenea şi proprietăţile magnetice şi în special magnetizarea şi susceptibilitatea magnetică a moleculelor şi se vor examina originile distincţiei dintre substanţele paramagnetice şi diamagnetice.

Proprietăţile electrice şi, într-o măsură mai mică, proprietăţile magnetice ale moleculelor sunt răspunzătoare pentru multe proprietăţi ale materiei în ansamblu. Micile necompensări în distribuţia de sarcină din molecule le permit să interacţioneze între ele şi cu câmpurile externe aplicate. Unul din rezultatele acestei interacţiuni este coeziunea moleculelor pentru a forma faze condensate ale materiei. Cunoştinţele din acest capitol permit înţelegerea imperfecţiunilor gazelor şi formării lichidelor. Aceste interacţiuni sunt importante şi pentru înţelegerea formelor adoptate de macromoleculele biologice şi sintetice, aşa cum se va vedea în capitolul următor. Imposibilitatea sarcinilor nucleare de a controla total electronii înconjurători permite acestor electroni să răspundă câmpurilor exterioare. Un exemplu deosebit de important este răspunsul lor la un câmp electromagnetic, altfel decât prin absorbţie şi emisie: proprietăţile rezultate includ indicele de refracţie şi activitatea optică.



1

PROPRIETĂŢI ELECTRICE

Un **dipol electric** constă din două sarcini q şi $-q$ separate la o distanţă l şi reprezentate prin vectorul μ, orientat de la sarcina negativă spre sarcina pozitivă. Mărimea acestui vector (1) este ql şi se numeşte **moment de dipol electric**, μ.[1] Momentele de dipol se exprimă în general în unităţi debye, D, unde[2]:

$$1\ D = 3{,}336\times10^{-30}\ C\ m$$

Numele debye provine de la Peter Debye, unul din pionierii studiului momentelor de dipol ale moleculelor. Momentul de dipol al unei perechi de sarcini e şi $-e$ situate la distanţa de 100 pm este de $1{,}6\times10^{-29}$ C m, corespunzând la 4,8 D. Momentele de dipol ale moleculelor mici sunt de cca. 1 D.

22.1. Moment de dipol electric permanent şi indus

O **moleculă polară** este o moleculă cu un moment de dipol electric permanent. Momentul de dipol permanent provine din sarcinile parţiale pe atomii din moleculă, care apar datorită diferenţelor de electronegativitate sau altor caracteristici ale legăturii. Moleculele nepolare pot dobândi un **moment de dipol indus** într-un câmp electric, datorită distorsiunilor produse de câmpul electric în distribuţia lor electronică şi în poziţiile nucleelor. Similar, moleculele polare pot avea momentele lor de dipol existente, modificate de câmpul aplicat.

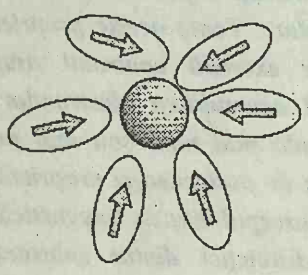


Fig. 22.1. Un ion (aici un anion) într-un solvent polar este solvatat ca urmare a interacţiunii sale cu dipolii moleculelor de solvent.

Momentele de dipol permanente şi induse sunt importante în chimie prin contribuţia lor la forţele intermoleculare (cum se va arăta în continuare) şi prin contribuţia lor la capacitatea unei substanţe de a acţiona ca un solvent pentru solidele ionice. Această capacitate provine din faptul că un capăt al dipolului este atras coulombian de un ion cu sarcină opusă şi deci contribuie cu un termen exoterm la entalpia soluţiei (Fig. 22.1).

Momentul de dipol electric mediu pe unitatea de volum se numeşte **polarizaţia** sa P. Polarizaţia unei probe fluide izotrope este zero în absenţa unui câmp aplicat, pentru că moleculele adoptă orientări întâmplătoare şi momentul de dipol mediu este zero. În prezenţa unui câmp, dipolii devin parţial aliniaţi, întrucât unele orientări au energii mai mici decât altele. Ca rezultat, după cum se va vedea, există o contribuţie suplimentară de la momentul de dipol indus de câmp.

---

[1] În chimia elementară, un dipol electric este reprezentat printr-o săgeată $\leftrightarrow$ adăugată structurii Lewis a moleculei, cu + marcând polul pozitiv, ca în $\overset{+}{H}Cl$. Notăm că direcţia $\leftrightarrow$ este opusă vectorului μ.

[2] Factorul de conversie neobişnuit provine din definiţia iniţială pentru debye în unităţi c.g.s.: 1 D este momentul de dipol a două sarcini egale şi opuse de mărime 1 u.e.s., la distanţa de 1 Å.

Molecule polare

În §16.4 s-a explicat cum s-a folosit efectul Stark pentru a măsura momentele de dipol electric ale moleculelor pentru care se poate observa un spectru de rotaţie. Când spectroscopia de microunde nu poate fi folosită (pentru că proba nu este volatilă sau se descompune sau pentru că este formată din molecule atât de complexe, încât nu pot fi interpretate spectrele de rotaţie), momentul de dipol se poate obţine prin măsurători pe o probă lichidă sau solidă, folosind o metodă care va fi prezentată mai departe. În paginile următoare ne vom referi la o probă ca la un **dielectric**, prin care se înţelege un mediu neconductor, polarizabil.

Tabelul 22.1. Momente de dipol (μ) şi volume de polarizabilitate (α')

	μ/D	$\alpha'/(10^{-30}\ m^3)$
CCl_4	0	10,5
H_2	0	0,819
H_2O	1,85	1,48
HCl	1,08	2,63
HI	0,42	5,45

Toate moleculele diatomice heteronucleare sunt într-o oarecare măsură polare şi valori tipice sunt 1,08 D pentru HCl şi 0,42 D pentru HI (tabelul 22.1). O relaţie *foarte* aproximativă între momentul de dipol şi diferenţa de electronegativităţi a celor doi atomi, $\Delta\chi$ este:

$$\mu/D = \Delta\chi \qquad (1)$$

Atomul mai electronegativ este de obicei polul negativ al dipolului, dar există şi excepţii, în special când sunt ocupaţi orbitalii antilianţi[3]. Astfel, momentul de dipol al CO este foarte mic (0,12 D), iar polul negativ al dipolului este pe atomul de C, chiar dacă oxigenul este mai electronegativ decât carbonul.

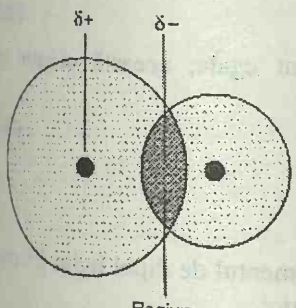
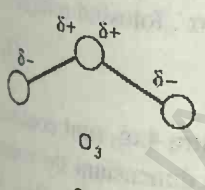


Fig. 22.2. Una din contribuţiile la momentul de dipol al unei molecule este necompensarea sarcinii provenite din acoperirea orbitalilor de raze diferite. Această diagramă arată că acumularea de sarcină conduce la o regiune cu sarcină negativă mai aproape de atomul mai mic.

Interpretarea momentelor de dipol electric devine şi mai complicată datorită faptului că o diferenţă de raze atomice poate conduce la o necompensare a densităţii electronice, pentru că densitatea de sarcină mărită, asociată cu regiunea acoperită este situată mai aproape de nucleul atomului mai mic (Fig. 22.2). O astfel de **contribuţie homeopolară** la momentul de dipol total apare chiar în absenţa unei diferenţe de electronegativităţi între cei doi atomi.

O moleculă poliatomică este nepolară dacă îndeplineşte unele criterii de simetrie. În §15.3 s-a arătat că o moleculă este nepolară dacă aparţine la un grup punctual D sau la un grup punctual cubic ori icosaedric. S-a arătat de asemenea că momentul de dipol al unei molecule polare cu o axă de simetrie nu poate fi situat perpendicular pe acea axă (momentul de dipol al NH_3, de exemplu, este orientat paralel cu axa sa C_3). Criteriul de simetrie este mai important decât faptul că atomii din moleculă sunt sau nu identici. Astfel, molecula triatomică homonucleară O_3 (care este unghiulară, cu simetria C_{2v}) este polară din considerente de simetrie, de fapt este polară pentru că densitatea electronică pe atomul de O central este diferită de aceea pentru cei doi atomi de O exteriori. Momentul de dipol al moleculei este situat paralel cu axa C_2 a moleculei (2). Molecula triatomică heteronucleară CO_2 (care este liniară, cu simetrie $D_{\infty h}$) este strict nepolară datorită simetriei, chiar dacă cei



2

[3] În §14.7 s-a remarcat că o contribuţie majoră la un orbital antiliant este adusă de orbitalii atomici ai atomului mai puţin electronegativ. Deci, dacă acest orbital este ocupat poate exista o densitate electronică mare pe atomul mai puţin electronegativ, ceea ce determină o sarcină parţială negativă pe acesta.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

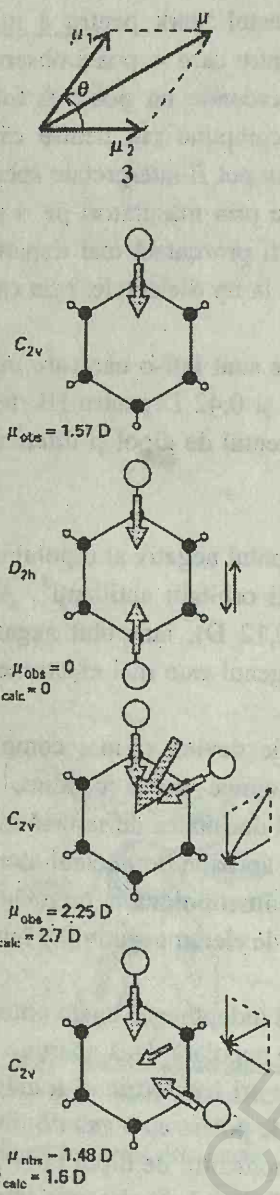


Fig. 22.3. Momentele de dipol rezultante (gri) ale izomerilor diclorbenzenului pot fi obţinute aproximativ prin compunerea vectorială a două momente de dipol ale clorbenzenului (1,57 D).

doi atomi de oxigen au electronegativităţi diferite de atomul de C. În CO_2, momentele de dipol asociate cu fiecare legătură CO sunt orientate în direcţii opuse şi se compensează.

În primă aproximaţie se poate calcula momentul de dipol al unei molecule poliatomice din contribuţiile diferitelor componente (Fig. 22.3). Astfel, 1,4-diclorbenzenul este nepolar, datorită compensării celor două momente egale, dar opuse, asociate cu prezenţa atomilor de Cl în poziţii opuse ale inelului (molecula are simetrie D_{2h}) şi deci este în mod necesar nepolară). Izomerul său, 1,2-diclorbenzenul (care are simetrie C_{2v}, cu axa C_2 situată în lungul bisectoarei unghiului dintre cele două legături CCl) are un moment de dipol aproximativ egal cu rezultanta celor două momente de dipol ale monoclorbenzenului, orientate la 60°. Metoda compunerii vectoriale poate fi aplicată cu succes şi altor tipuri de molecule, iar rezultanta a două momente de dipol care fac un unghi θ între ele (3) se obţine din relaţia:

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta \qquad (2a)$$

Când cele două momente de dipol sunt egale, această ecuaţie se simplifică la:

$$\mu = 2\mu_1 \cos\tfrac{1}{2}\theta \qquad (2b)$$

Momente de dipol indus

În prezenţa unui câmp electric aplicat, momentul de dipol indus μ^* este proporţional cu intensitatea câmpului $\mathscr{E}$ şi se scrie:

$$\mu^* = \alpha\mathscr{E} \qquad (3a)$$

Constanta de proporţionalitate α este **polarizabilitatea** moleculei. Cu cât polarizabilitatea este mai mare, cu atât momentul de dipol indus este mai mare, pentru un câmp aplicat dat. Când câmpul aplicat este foarte puternic (ca în fasciculele laser), momentul indus nu este strict liniar cu intensitatea câmpului şi se scrie:

$$\mu^* = \alpha\mathscr{E} + \tfrac{1}{2}\beta\mathscr{E}^2 + \ldots \qquad (3b)$$

Coeficientul β se numeşte **hiperpolarizabilitatea** moleculei.

Polarizabilitatea are unităţile (coulomb-metru)^2 pe joule, $C^2m^2J^{-1}$, când intensitatea câmpului este exprimată în volţi pe metru ($V\ m^{-1}$), iar momentul de dipol se exprimă în coulomb-metri (C m). Aceste unităţi sunt greoaie şi de aceea α este convertit într-un **volum de polarizare** α', folosind relaţia:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0} \qquad (4)$$

unde ε_0 este permitivitatea în vid. Întrucât unităţile pentru $4\pi\varepsilon_0$ sunt coulomb pătrat pe joule pe metru ($C^2J^{-1}m^{-1}$), rezultă că α' are dimensiuni de volum (de unde şi numele său)[4]. Volumele de polarizabilitate sunt similare în

[4] Când se folosesc tabele mai vechi de date, este util de ştiut că volumele de polarizabilitate în cm^3 au aceleaşi valori numerice ca "polarizabilităţile" măsurate în unităţi electrice c.g.s., astfel că valorile tabelate numite anterior "polarizabilităţi" pot fi folosite direct.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRU UNIVERSITAR

mărime cu volumele moleculare reale (de ordinul 10^{-30} m^3). Cu cât volumul polarizabilităţii este mai mare, cu atât polarizabilitatea moleculei este mai mare.

Câteva volume de polarizabilitate experimentale ale moleculelor sunt trecute în tabelul 22.1. Valorile reflectă intensitatea cu care sarcinile nucleare controlează distribuţiile electronice şi previne distorsiunea lor la aplicarea câmpului. Dacă molecula conţine atomi mari, cu electroni la distanţe diferite de nucleu, controlul nuclear este mai mic, distribuţia electronilor este mai rarefiată şi polarizabilitatea este mai mare.

JUSTIFICARE

Expresia mecanic-cuantică pentru polarizabilitatea medie este:

$$\alpha = \tfrac{2}{3}\sum_n \frac{|\mu_{0n}|^2}{E_n - E_0}$$

unde μ_{0n} este valoarea integralei:

$$\mu_{0n} = \int \psi_0^* \mu \psi_n \, d\tau$$

cu μ operatorul momentului de dipol electric. Sumarea este peste stările excitate, ale căror funcţii de undă sunt ψ_n, cu energiile E_n. Conţinutul general al expresiei pentru polarizabilitate poate fi obţinut prin aproximarea energiilor de excitare cu o valoare medie ΔE şi presupunând că momentele de dipol ale tranziţiilor sunt aproximativ egale cu sarcina unui electron, înmulţită cu raza r a moleculei. Atunci:

$$\alpha \approx \frac{2e^2R^2}{3\Delta E}$$

Această expresie arată că α creşte cu dimensiunea moleculei şi cu uşurinţa cu care ea poate fi excitată (valoarea mai mică a lui ΔE).

În acelaşi sens se poate demonstra de ce volumele polarizabilităţii au mărimi similare cu volumele moleculare. Dacă energia de excitare este aproximată prin energia necesară pentru a îndepărta un electron la infinit de la o distanţă R pentru o singură sarcină pozitivă, se poate scrie $\Delta E \approx e^2/4\pi\varepsilon_0 R$. Substituind această expresie în ecuaţia de mai sus şi împărţind în ambele părţi cu $4\pi\varepsilon_0$ se obţine $\alpha' \approx \frac{2}{3}R^3$, care este de acelaşi ordin de mărime cu volumul molecular.

Pentru toate moleculele, cu excepţia celor care aparţin unui grup punctual cubic sau icosaedric, polarizabilitatea depinde de orientarea moleculei faţă de câmp. În §16.6 s-a arătat că anizotropia polarizabilităţii unei molecule a fost esenţială pentru observarea unui spectru Raman de rotaţie. Valorile prezentate în tabelul 22.1 sunt valori medii. Volumul polarizabilităţii benzenului la aplicarea câmpului perpendicular pe inel este $12{,}3\times10^{-30}$ m^3 şi este $6{,}7\times10^{-30}$ m^3 când câmpul este aplicat în planul inelului.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Polarizarea la frecvenţe înalte

Când câmpul aplicat îşi schimbă periodic direcţia, momentele de dipol permanent se reorientează şi urmează câmpul. Când însă frecvenţa câmpului este mare, moleculele nu-şi pot schimba direcţia suficient de repede pentru a-l urma şi atunci ele nu aduc nici o contribuţie la polarizarea probei. Întrucât o moleculă are nevoie de cca. 1 ps pentru a se roti cu cca. 1 radian într-un fluid, pierderea acestei contribuţii la polarizare are loc când măsurătorile sunt efectuate la frecvenţe mai mari de cca. 10^{11} Hz (în regiunea de microunde). Se spune că **polarizarea de orientare**, adică polarizarea provenită din momentele de dipol permanent, se pierde la astfel de frecvenţe mari.

Următoarea contribuţie la polarizare, care se pierde la frecvenţe mai mari este **polarizarea de deformare**, adică polarizarea provenită din deplasarea poziţiilor nucleelor sub acţiunea câmpului aplicat. Molecula este deformată şi alungită la aplicarea câmpului, iar dipolul său molecular variază corespunzător. Timpul necesar pentru deformarea unei molecule este aproximativ inversul frecvenţei sale de vibraţie, astfel că polarizarea de deformare dispare când frecvenţa radiaţiei creşte spre infraroşu. Dispariţia are loc în etape: după cum se arată în *Justificarea* următoare, fiecare etapă succesivă are loc pe măsură ce frecvenţa incidentă creşte deasupra frecvenţei unui anumit mod de mişcare.

JUSTIFICARE

În această *Justificare* se arată cum contribuţia la polarizabilitate, asociată cu un anumit mod de mişcare, se pierde deîndată ce frecvenţa a crescut peste o frecvenţă de absorbţie tipică pentru acel mod de mişcare. Expresia pentru polarizabilitatea unei molecule în prezenţa unui câmp care oscilează cu o frecvenţă ω este:

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{3\hbar}\sum_n \frac{\omega_{n0}|\mu_{n0}|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}$$

Mărimile din această expresie (care este valabilă atâta timp cât ω nu este apropiat de ω_{n0}) sunt aceleaşi cu cele din *Justificarea* anterioară, cu $\hbar\omega_{n0} = E_n - E_0$. Merită subliniate cele două limite ale acestei expresii. Dacă $\omega = 0$, atunci ecuaţia se reduce la expresia pentru polarizabilitatea statică, dată anterior. Pe de altă parte, dacă ω este foarte mare (şi mult mai mare decât orice frecvenţă de excitare a moleculei), atunci polarizabilitatea devine:

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{3\hbar\omega^2}\sum_n \omega_{n0}|\mu_{n0}|^2 \to 0 \qquad \text{când } \omega \to \infty$$

Adică, dacă frecvenţa incidentă este mai mare decât orice frecvenţă de excitare, polarizabilitatea devine zero. Argumentul se aplică fiecărui tip de excitare, vibraţional sau electronic şi explică scăderea treptată de polarizabilitate la creşterea frecvenţei.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR

La frecvenţe şi mai mari, în regiunea vizibil, numai electronii sunt suficient de mobili pentru a răspunde rapid la schimbarea direcţiei câmpului aplicat. Polarizarea care rămâne se datoreşte acum în întregime distorsiunii distribuţiei electronice, iar contribuţia rămasă la polarizabilitatea moleculară se numeşte **polarizabilitate electronică.**

Permitivitate relativă

Dacă două sarcini q_1 şi q_2 sunt situate la o distanţă r în vid, energia potenţială la interacţiunea lor este:

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{5a}$$

Dacă aceleaşi două sarcini sunt introduse într-un mediu (ca aerul sau un lichid), energia lor potenţială se reduce la:

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon r} \tag{5b}$$

unde ε este **permitivitatea** mediului. Permitivitatea se exprimă de obicei adimensional, ca **permitivitatea relativă** ε_r (care se mai numeşte şi constanta dielectrică) a mediului:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{6}$$

Din electrostatica elementară rezultă că permitivitatea relativă a unei substanţe se măsoară prin compararea capacităţii unui condensator cu şi fără probă (C şi C_0, respectiv) şi folosind:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \tag{7}$$

De exemplu, dacă o celulă goală are capacitatea de 5,01 pF (unde F desemnează faradul, 1F = 1 C V^{-1}, folosit în exprimarea capacităţilor, iar 1 pF = 10^{-12} F), iar celula umplută cu camfor are capacitatea de 57,1 pF, atunci permitivitatea relativă a camforului este:

$$\varepsilon_r = \frac{57{,}1\ \text{pF}}{5{,}01\ \text{pF}} = 11{,}4$$

Permitivitatea relativă poate avea un efect extrem de important asupra intensităţii interacţiunilor dintre ionii din soluţie. De exemplu, apa are $\varepsilon_r = 78$ la 25°C, iar energia de interacţiune coulombiană interionică se reduce cu aproape două ordine de mărime faţă de valoarea sa în vid. Unele din consecinţele acestei reduceri au fost examinate în capitolul 10.

Permitivitatea relativă a unei substanţe este mare dacă moleculele ei sunt polare şi puternic polarizabile. Relaţia cantitativă dintre permitivitatea relativă şi proprietăţile electrice ale moleculei este exprimată de **ecuaţia lui Debye:**

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\mathcal{N}}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{8a}$$

unde $\mathcal{N}$ este densitatea numărului de molecule, adică numărul de molecule din unitatea de volum. După cum se va arăta în *Justificarea* care urmează,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

termenul $\mu^2/3kT$ provine din medierea termică a momentului de dipol electric în prezenţa câmpului aplicat. Aceeaşi expresie, dar fără contribuţia momentului de dipol permanent, se numeşte **ecuaţia Clausius-Mossotti**:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\mathcal{N}}{3\varepsilon_0} \tag{8b}$$

Ecuaţia Clausius-Mossotti se foloseşte când nu există nici o contribuţie de la momentele de dipol electric permanent la polarizaţie, fie pentru că moleculele sunt nepolare, fie pentru că frecvenţa câmpului aplicat este atât de mare, încât moleculele nu se pot reorienta destul de rapid pentru a-l urma.

JUSTIFICARE

În prezenţa unui câmp $\mathscr{E}$, energia unei molecule care face un unghi θ cu câmpul este:

$$E = -\mu\mathscr{E}\cos\theta$$

Unelele orientări moleculare au energia mai mică decât altele şi momentul de dipol mediu $\langle\mu\rangle$ (şi prin urmare şi polarizaţia) depinde de competiţia dintre influenţa de aliniere a câmpului şi influenţa de orientare haotică a mişcării termice. Momentul de dipol net al unei probe fluide, paralel cu câmpul aplicat, se evaluează folosind distribuţia Boltzmann (§19.1) pentru o probă la temperatura T şi este:

$$\langle\mu\rangle = \mu\mathscr{L} \quad \mathscr{L} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x}, \qquad \text{cu} \qquad x = \frac{\mu\mathscr{E}}{kT}$$

Funcţia $\mathscr{L}$ se numeşte **funcţia lui Langevin**.

În majoritatea cazurilor x este foarte mic (ex. dacă $\mu = 1$ D şi $T = 300$ K, atunci x depăşeşte 0,01 numai dacă intensitatea câmpului depăşeşte 100 kV cm^{-1} şi majoritatea măsurătorilor sunt făcute la intensităţi mult mai scăzute). Când $x << 1$, exponenţialele din funcţia lui Langevin pot fi dezvoltate şi termenul cel mai mare care rămâne este:

$$\mathscr{L} = \tfrac{1}{3}x + \ldots$$

Prin urmare, momentul de dipol molecular mediu este:

$$\langle\mu\rangle = \frac{\mu^2\mathscr{E}}{3kT}$$

Dacă numărul de molecule din unitatea de volum este $\mathcal{N}$, atunci momentul de dipol mediu pe unitatea de volum în prezenţa câmpului electric este:

$$P = \mathcal{N}\langle\mu\rangle = \frac{\mathcal{N}\mu^2\mathscr{E}}{3kT}$$

aşa cum s-a folosit anterior.

Funcţia lui Langevin $\mathscr{L}$ se deduce considerând o moleculă cu momentul de dipol μ, care face un unghi θ cu axa z (direcţia câmpului). Această moleculă aduce o contribuţie $\mu\cos\theta$ la momentul de dipol mediu al probei. Probabilitatea $\mathscr{P}$ ca un dipol să posede orientarea θ este dată de expresia:

$$\mathscr{P} = \frac{e^{x\cos\theta}}{\int_0^\pi e^{x\cos\theta}\sin\theta d\theta} \qquad x = \frac{\mu\mathscr{E}}{kT}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde integrala de la numitor asigură normalizarea la 1 a lui $\mathscr{P}$. Rezultă că valoarea medie a componentei momentului de dipol paralelă cu câmpul aplicat este:

$$\langle\mu\rangle = \int_0^\pi \mu\cos\theta\,\mathscr{P}\sin\theta d\theta = \frac{\mu\int_0^\pi e^{x\cos\theta}\cos\theta\sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{x\cos\theta}\sin\theta d\theta}$$

Integrala capătă o formă mai simplă dacă se scrie $y = \cos\theta$ şi notăm că $dy = -\sin\theta d\theta$:

$$\langle\mu\rangle = \frac{\mu\int_{-1}^{1} ye^{xy}dy}{\int_{-1}^{1} e^{xy}dy}$$

Se foloseşte apoi:

$$\int_{-1}^{1} e^{xy}dy = \frac{e^x - e^{-x}}{x}$$

$$\int_{-1}^{1} ye^{xy}dy = \frac{e^x + e^{-x}}{x} - \frac{e^x - e^{-x}}{x^2}$$

Combinând aceste două rezultate se obţine funcţia lui Langevin.

Ecuaţiile 8a şi 8b se scriu de obicei prin densitatea masică ρ a probei, folosind $\mathscr{N} = \rho N_A/M$, unde M este masa molară a moleculelor, şi **polarizaţia molară,** P_m, care se calculează din expresia:

$$P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \qquad (9a)$$

Atunci:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M} \qquad (9b)$$

Din ec. 9 se vede că polarizabilitatea şi momentul de dipol permanent al moleculelor dintr-o probă pot fi determinate măsurând ε_r la diferite temperaturi, calculând P_m şi reprezentându-l în funcţie de $1/T$. Panta graficului este $N_A\mu^2/9\varepsilon_0 k$, iar ordonata la $1/T = 0$ este $N_A\alpha/3\varepsilon_0$.

Exemplul 22.1. *Determinarea momentului de dipol şi a polarizabilităţii*

S-a măsurat capacitatea unei celule conţinând camfor la diferite temperaturi; celula goală are capacitatea de 5,01 pF. Folosind datele următoare să se calculeze momentul de dipol şi volumul polarizabilităţii moleculei.

θ/°C	ρ/(g cm^{-3})	C/pF	θ/°C	ρ/(g cm^{-3})	C/pF
0	0,99	62,6	100	0,99	44,6
20	0,99	57,1	120	0,97	40,6
40	0,99	54,1	140	0,96	38,1
60	0,99	50,1	160	0,95	35,6
80	0,99	47,6	200	0,91	31,1

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

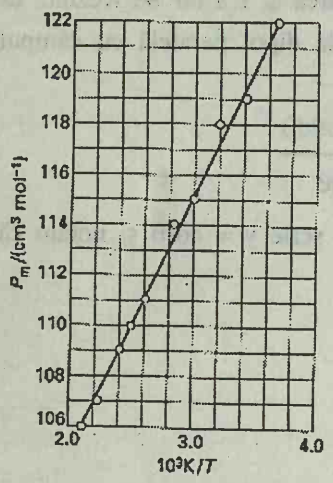
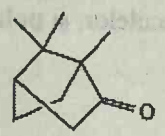


Fig. 22.4. Reprezentarea lui $P_m/(cm^3mol^{-1})$ în funcţie de $(10^3K)/T$ folosită în exemplul 22.1 pentru determinarea polarizabilităţii şi a momentului de dipol al camforului.



Camfor

4

Metoda. Conform ecuaţiei 9, trebuie să calculăm ε_r la fiecare temperatură. Se formează $(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$ şi se înmulţeşte apoi cu M/ρ pentru a da P_m. Se reprezintă apoi P_m în funcţie de $1/T$ şi se obţine o dreaptă. Intersecţia la $1/T = 0$ este $N_A\alpha/3\varepsilon_0 = (4\pi N_A/3)\alpha'$, iar panta este $N_A\mu^2/9\varepsilon_0 k$.

Rezolvare. Pentru camfor, M = 152, 23 g mol^{-1}. Folosind datele se construieşte următorul tabel:

θ/°C	$10^3/(T/K)$	ε_r	$(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$	$P_m/(cm^3\ mol^{-1})$
0	3,66	12,5	0,793	122
20	3,41	11,4	0,776	119
40	3,19	10,8	0,766	118
60	3,00	10,0	0,750	115
80	2,83	9,50	0,739	114
100	2,68	8,90	0,725	111
120	2,54	8,10	0,703	110
140	2,42	7,60	0,688	109
160	2,31	7,11	0,670	107
200	2,11	6,21	0,634	106

Punctele sunt reprezentate în Fig. 22.4. Ordonata la origine este 82,7 şi deci $\alpha' = 3{,}3\times10^{-23}cm^3$. Panta este 10,9, deci $\mu = 4{,}46\times10^{-30}$ C m, ceea ce corespunde la 1,34 D.

Comentariu. Întrucât ecuaţia Debye descrie molecule în rotaţie liberă, datele pentru camfor, care nu se topeşte până la 175°C, arată că se roteşte şi în fază solidă, molecula fiind aproximativ sferică (4).

Exerciţiul E22.1. Permitivitatea relativă a clorbenzenului este 5,71 la 20°C şi 5,62 la 25°C. Presupunând densitatea constantă (1,11 g cm^{-3}) să se evalueze volumul polarizabilităţii sale şi momentul de dipol. [$1{,}4\times10^{-23}cm^3$; 1,2 D]

22.2. Indicele de refracţie

Indicele de refracţie n_r al unui mediu este raportul dintre viteza luminii în vid, c şi viteza sa în mediu, c':

$$n_r = \frac{c}{c'} \tag{10}$$

Din ecuaţiile lui Maxwell, care descriu proprietăţile radiaţiei electromagnetice, rezultă că indicele de refracţie la o frecvenţă specificată (în vizibil sau ultraviolet) este legat de permitivitatea relativă la acea frecvenţă prin relaţia:

$$n_r = \varepsilon_r^{\frac{1}{2}} \tag{11}$$

Polarizaţia molară P_m precum şi polarizabilitatea moleculară α pot fi deci măsurate la frecvenţe tipice luminii vizibile (cca. 10^{15} - 10^{16} Hz), prin măsurarea indicelui de refracţie al probei (tabel 22.2) şi folosind ecuaţia Clausius-Mossotti.

Tabel 22.2. Indici de refracţie (la diferite lungimi de undă ale luminii) faţă de aer la 20°C

	434 nm	589 nm	656 nm
C_6H_6(l)	1,524	1,501	1,497
CS_2(l)	1,675	1,628	1,618
H_2O(l)	1,340	1,333	1,331
KI(s)	1,704	1,666	1,658

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Indicele de refracţie este legat de polarizabilitatea moleculară pentru că propagarea luminii printr-un dielectric poate fi imaginată ca având loc prin inducerea de către lumina incidentă a unui moment de dipol oscilant, care emite apoi lumină de aceeaşi frecvenţă. Radiaţia nou generată este întârziată faţă de faza radiaţiei incidente şi de aceea se propagă mai lent prin mediu decât prin vid. Întrucât fotonii luminii de înaltă frecvenţă posedă mai multă energie decât aceia ai luminii de joasă frecvenţă, ei pot deforma mai puternic distribuţiile electronice ale moleculelor în drumul lor. Prin urmare, după pierderea contribuţiilor de la modurile de mişcare de joasă frecvenţă se poate aştepta ca polarizabilităţile electronice ale moleculelor şi deci indicele de refracţie să crească pe măsură ce frecvenţa incidentă creşte spre o frecvenţă de absorbţie. Această dependenţă de frecvenţă este originea dispersiei luminii albe la trecerea printr-o prismă: indicele de refracţie este mai mare pentru lumina albastră decât pentru cea roşie şi prin urmare razele albastre se reflectă mai mult decât cele roşii. Termenul de **dispersie** este un nume provenit de la acest fenomen pentru a desemna variaţia indicelui de refracţie, sau a oricărei proprietăţi, cu frecvenţa. Fig. 22.5 prezintă dispersia tipică a polarizaţiei unei probe.

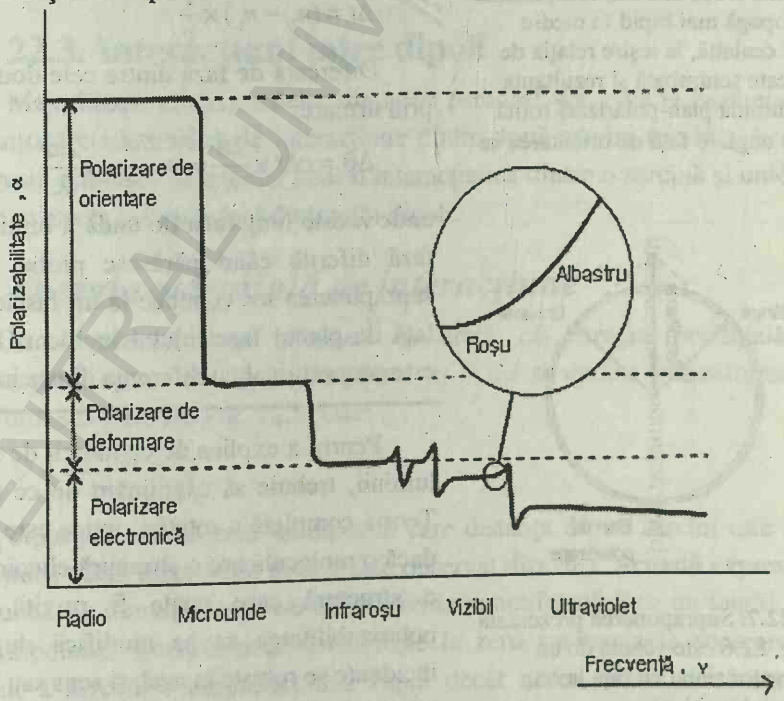


Fig. 22.5. Forma generală a variaţiei polarizabilităţii cu frecvenţa câmpului aplicat. Se constată reducerea considerabilă a polarizabilităţii când câmpul îşi inversează atât de rapid direcţia, încât moleculele polare nu se pot reorienta suficient de rapid pentru a-l urma. Cercul cu imaginea mărită arată variaţia polarizabilităţii electronice în domeniul vizibil, în apropierea unei excitaţii electronice a moleculei.

Conceptul de indice de refracţie este strâns legat de proprietatea de activitate optică. O substanţă **optic activă** este substanţa care roteşte planul de polarizare a luminii plan polarizate. După cum se arată în *Justificarea* următoare, efectul provine din diferenţa de indici de refracţie pentru lumina polarizată circular la dreapta şi la stânga, n_D şi n_L, respectiv[5]. O probă în care

[5] Se foloseşte convenţia conform căreia în lumina polarizată circular spre dreapta, vectorul electric se roteşte în sens orar, văzut de un observator care priveşte de sus fasciculul.

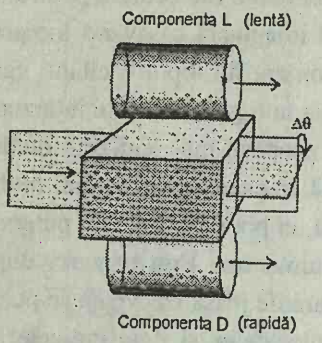


Fig. 22.6. Lumina polarizată liniar la intrarea într-o probă (de la stânga) poate fi privită ca suprapunerea a două componente polarizate circular, ce se rotesc în sensuri opuse (reprezentate prin două obiecte cilindrice, care, de fapt, sunt suprapuse în interiorul probei) cu o relaţie de fază definită. Dacă una din componente se propagă mai rapid în mediu decât cealaltă, la ieşire relaţia de fază este schimbată şi rezultanta este lumina plan-polarizată rotită cu un unghi θ faţă de orientarea sa iniţială.

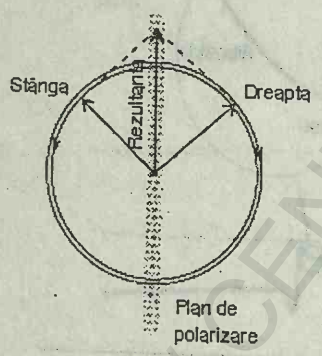


Fig. 22.7. Suprapunerea prezentată în Fig. 22.6 este văzută de un observator situat cu faţa la fasciculul incident.

aceşti doi indici de refracţie sunt diferiţi se spune că este **birefringentă circular.**

JUSTIFICARE

Din Fig. 22.6 se poate vedea că unghiul rotaţiei optice este proporţional cu diferenţa dintre indicii de refracţie pentru lumina polarizată circular spre stânga şi spre dreapta.

Înainte de a pătrunde în mediu, fasciculul este plan-polarizat la un unghi θ. Această lumină plan-polarizată poate fi privită ca o suprapunere a două componente polarizate circular, care se rotesc în sensuri opuse (Fig. 22.7). La intrarea în mediu, o componentă se propagă mai repede decât cealaltă, dacă indicii lor de refracţie sunt diferiţi şi, dacă proba este de lungime l, atunci diferenţa de timp la trecere este:

$$\Delta t = \frac{1}{c_D} - \frac{1}{c_L}$$

unde c_D şi c_L sunt vitezele celor două componente. Exprimată prin indici de refracţie, diferenţa este:

$$\Delta t = (n_D - n_L) \times \frac{l}{c}$$

Diferenţa de fază dintre cele două componente la ieşirea din probă este prin urmare:

$$\Delta\theta = c\Delta t \times \frac{2\pi}{\lambda} = (n_D - n_L)\frac{2\pi l}{\lambda}$$

unde λ este lungimea de undă a luminii. Cei doi vectori care se rotesc au o fază diferită când părăsesc proba faţă de valoarea lor iniţială şi deci suprapunerea lor conduce la un fascicul plan-polarizat rotit cu un unghi Δθ faţă de planul fasciculului incident. Prin urmare, unghiul de rotaţie optică este proporţional cu diferenţa dintre indicii de refracţie, $n_D - n_L$.

Pentru a explica de ce indicii de refracţie depind de sensul de deviere a luminii, trebuie să examinăm de ce polarizabilităţile depind de acest fapt. Teoria completă a rotaţiei optice este complicată, dar o interpretare este că, dacă o moleculă are o structură elicoidală (sau, dacă molecula este mică, are o structură care poate fi privită ca un fragment de elice), atunci polarizabilitatea sa se modifică după cum câmpul electric al radiaţiei incidente se roteşte în acelaşi sens sau în sens opus cu elicea. Moleculele cu o structură elicoidală sunt chirale, acesta fiind criteriul pentru activitate optică discutat în §15.3.

Unghiul de rotaţie optică variază cu frecvenţa luminii. Această variaţie se numeşte **dispersia rotaţiei optice** (DRO). Aceasta provine din dispersiile polarizabilităţilor (şi ale indicilor de refracţie) pentru lumina polarizată circular la stânga sau la dreapta şi poate fi folosită pentru cercetarea stereochimiei moleculelor.

Diferenţele celor doi indici de refracţie (birefringenţa circulară a mediului) sunt asociate şi cu o diferenţă a intensităţii absorbţiilor I_D şi I_L

pentru lumina polarizată circular la dreapta şi la stânga. Această diferenţă este cunoscută ca **dicroism circular** (DC). **Spectrul DC** al unei probe este o curbă de variaţie a $I_L - I_D$ cu frecvenţa radiaţiei. Dicroismul circular este deosebit de util pentru determinarea configuraţiilor absolute ale complecşilor metalelor *d*, întrucât complecşii cu geometrii similare dau spectre DC asemănătoare.

FORŢE INTERMOLECULARE

Forţele van der Waals sunt interacţiuni atractive între molecule cu înveliş închis. Ele cuprind interacţiunile nete atractive între sarcinile parţiale ale moleculelor polare. Există, de asemenea, interacţiuni repulsive răspunzătoare pentru evitarea acumulării totale a materiei la densităţile nucleare. Interacţiunile repulsive provin din repulsii coulombiene şi, indirect, din principiul lui Pauli şi excluderea electronilor din regiuni ale spaţiului în care se acoperă orbitalii speciilor cu înveliş închis. În acest paragraf vom examina forţele atractive dintre molecule şi se va arăta modul în care se corelează cu proprietăţile electrice prezentate în §22.1.

22.3. Interacţiuni între dipoli

Majoritatea raţionamentelor din acest paragraf vor avea la bază energia potenţială coulombiană de interacţiune dintre două sarcini (ec.5a). Această expresie este uşor de adaptat pentru interacţiunea dintre o sarcină şi un dipol şi de extins la interacţiunea dintre doi dipoli.

Energia potenţială de interacţiune

În *Justificarea* care urmează se arată că energia potenţială de interacţiune dintre un dipol punctiform $\mu_1 = q_1 l$ şi sarcina punctiformă q_2, conform schemei din Fig. 22.8, este:

$$V = -\frac{\mu_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{1}{r^2} \qquad (12)$$

(Un dipol *punctiform* este un dipol în care distanţa dintre sarcini este mult mai mică decât distanţa de la care este observat dipolul). Această expresie ar trebui să fie înmulţită cu cosθ când sarcina punctiformă face un unghi θ cu axa dipolului. Energia potenţială creşte la zero (valoarea la separarea la infinit a sarcinilor dipolului) mai rapid decât aceea dintre două sarcini, întrucât, din punct de vedere al sarcinii punctiforme, sarcinile parţiale ale dipolului par să se apropie şi să se anuleze la creşterea distanţei *r* (Fig. 22.9).

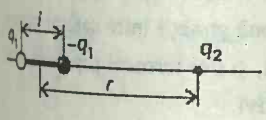


Fig. 22.8. Energia potenţială de interacţiune dintre un dipol şi o sarcină punctiformă este suma repulsiilor sarcinilor de acelaşi semn şi a atracţiei sarcinilor opuse. Pentru un dipol punctiform, $l << r$.

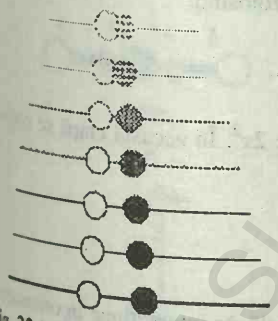


Fig. 22.9. Există două contribuţii la diminuarea câmpului unui dipol electric cu distanţa (aici văzut lateral). Potenţialele sarcinilor scad (indicate aici prin estomparea intensităţii, iar cele două sarcini par să conveargă şi deci efectul lor combinat tinde spre zero mai rapid decât doar efectul distanţei.

JUSTIFICARE

Suma energiilor potenţiale de repulsie dintre sarcinile similare şi de atracţie dintre sarcini opuse, în orientarea din Fig. 22.8 este:

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{q_1 q_2}{r-\frac{1}{2}l} + \frac{q_1 q_2}{r+\frac{1}{2}l}\right)$$

Întrucât $l << r$ pentru un dipol punctiform, această expresie se poate simplifica scriind:

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(-\frac{1}{1-x}+\frac{1}{1+x}\right)$$

unde $x = l/2r$ şi se dezvoltă apoi în funcţie de x, păstrând numai primul termen semnificativ:

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\{-(1+x+...)+(1-x+...)\} =$$

$$= -\frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\times 2x = -\frac{q_1 q_2 l}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Introducând $\mu_1 = q_1 l$, această expresie devine ec. 12.

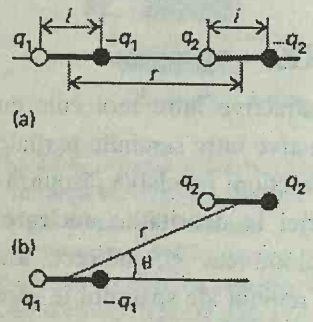


Fig. 22.10. Energia potenţială de interacţiune dintre doi dipoli este suma repulsiilor sarcinilor de acelaşi semn şi a atracţiilor sarcinilor opuse. (a) O aranjare coliniară a dipolilor şi (b) o aranjare mai generală, dar tot cu dipolii paraleli.

Exemplul 22.2. *Calculul energiei de interacţiune a doi dipoli*

Să se calculeze energia potenţială de interacţiune a doi dipoli, conform schemei din Fig. 22.10a, când distanţa dintre ei este r.

Metoda. Procedăm exact în acelaşi mod ca în *Justificare*, dar acum energia totală de interacţiune este suma a patru termeni împerecheaţi: două atracţii între sarcini opuse, care contribuie cu termeni negativi la energia potenţială, şi doi termeni repulsivi între sarcini de acelaşi semn, care contribuie cu termeni pozitivi.

Rezolvare. Suma celor patru contribuţii este:

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{q_1 q_2}{r+l}+\frac{q_1 q_2}{r}+\frac{q_1 q_2}{r}-\frac{q_1 q_2}{r-l}\right)$$

$$= -\frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{1+x}-2+\frac{1}{1-x}\right)$$

cu $x = l/r$. Ca mai sus se dezvoltă cei doi termeni în x folosind:

$$\frac{1}{1+x} = 1-x+x^2-... \qquad \frac{1}{1-x} = 1+x+x^2...$$

şi se păstrează doar primul termen neredus, care este $2x^2$. În această etapă se obţine expresia:

$$V = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\times 2x^2$$

Prin urmare, cum $\mu_1 = q_1 l$ şi $\mu_2 = q_2 l$, energia potenţială de interacţiune în orientarea din Fig. 22.10a este:

$$V = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0}\times\frac{2}{r^3}$$

Comentariu. Se observă că energia de interacţiune tinde spre zero mai rapid decât în cazul anterior: acum amândouă speciile care interacţionează apar neutre una faţă de alta la distanţe mari.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exerciţiul E22.2. Să se deducă o expresie pentru energia potenţială când dipolii sunt ca în schema din Fig. 22.10b. [$V=(\mu_1\mu_2/4\pi\varepsilon_0 r^2)(1-3\cos^2\theta)$]

Fig. 22.11. Aranjarea specifică a sarcinilor corespunzătoare momentelor de multipol electric. Câmpul provenit de la o distribuţie de sarcină finită arbitrară poate fi exprimat ca suprapunerea câmpurilor obţinute din suprapunerea multipolilor.

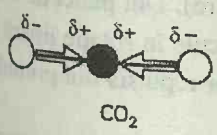
În tabelul 22.3 sunt trecute diferite expresii pentru interacţiunea sarcinilor şi dipolilor. Este relativ uşor să se extindă aceste formule pentru a obţine expresiile energiei de interacţiune a **multipolilor** mai mari, adică pentru diferite orientări ale sarcinilor punctiforme (Fig. 22.11). Practic, un ***n*-pol** este o aranjare de n sarcini punctiforme cu un moment de n-pol, dar fără un moment mai mic. Astfel, un **monopol** este o sarcină punctiformă, iar momentul de monopol este ceea ce numim în mod normal o sarcină totală. Un **dipol**, după cum s-a văzut, este o aranjare de două sarcini, care nu are vreun moment de monopol (nici o sarcină netă). Un **cuadrupol** constă din aranjarea a patru sarcini punctiforme care nu au nici sarcină netă, nici moment de dipol (ca de ex. moleculele de CO_2, **5**). Un **octopol** constă din aranjarea a opt sarcini punctiforme care se însumează la zero şi care nu au nici moment de dipol, nici de cuadrupol (cum este CH_4, **6**). Trebuie subliniat că energia de interacţiune scade cu atât mai rapid cu cât ordinul multipolului este mai mare.

Pentru interacţiunea unui 2^n-pol cu un 2^m-pol, energia potenţială variază astfel:

$$V \propto \frac{1}{r^{n+m-1}} \qquad (13)$$

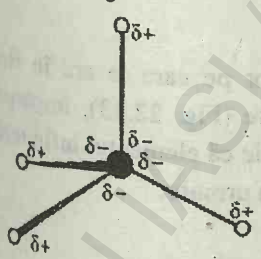
Tabelul 22.3. Energii potenţiale de interacţiune multipolară

Tipul de interacţiune	Dependenţa de distanţă a energiei potenţiale	Energii tip (kJ mol^{-1})	Observaţii
Ion-ion	$1/r$	250	Numai între ioni
Ion-dipol	$1/r^2$	15	
Dipol-dipol	$1/r^3$	2	Între molecule polare staţionare
	$1/r^6$	0,3	Între molecule polare în rotaţie
London (de dispersie)	$1/r^6$	2	Între toate tipurile de molecule



CO_2

5



CH_4

6

Energia unei legături de hidrogen A–H···B este de cca. 20 kJ mol^{-1} şi are loc la contactul dintre A, B = N,O sau F.

Motivul pentru scăderea mai pronunţată cu distanţa este acelaşi ca mai sus: orientarea sarcinilor tinde să se compenseze la neutralitate cu atât mai rapid cu distanţa, cu cât numărul de sarcini individuale care contribuie la multipol este mai mare.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR

Câmpul electric

Pentru a stabili dependenţa de distanţă a intensităţii câmpului electric generat de un dipol poate fi folosit un argument similar. Această expresie este necesară pentru a calcula momentul de dipol indus într-o moleculă de către o altă moleculă.

Se porneşte de la intensitatea câmpului electric[6], generat de o sarcină electrică punctiformă:

$$\mathscr{E} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \tag{14}$$

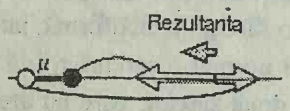


Fig. 22.12. Câmpul electric al unui dipol este suma câmpurilor opuse ale sarcinilor pozitive şi negative, fiecare fiind proporţională cu $1/r^2$. Diferenţa este proporţională cu $1/r^3$.

Câmpul generat de un dipol este suma câmpurilor generate de fiecare sarcină parţială. Pentru orientarea dipolului punctiform din Fig. 22.12, acelaşi procedeu folosit pentru a deduce energia potenţială conduce la:

$$\mathscr{E} = \frac{\mu}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{2}{r^3} \tag{15}$$

Câmpul electric al unui multipol (în acest caz, un dipol) scade mai rapid cu distanţa decât al unui monopol (o sarcină punctiformă).

Interacţiuni dipol-dipol

Energia potenţială de interacţiune dintre două molecule polare este o funcţie complicată de unghiul dintre ele. Cu toate acestea, dacă cei doi dipoli sunt paraleli (ca în Fig. 22.10b), energia este:

$$V = \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{f}{r^3}, \quad \text{cu} \quad f = 1 - 3\cos^2\theta \tag{16}$$

Această expresie se aplică la moleculele polare într-o orientare fixă, într-un solid.

Într-un fluid de molecule în rotaţie liberă, interacţiunea dintre dipoli se mediază la zero întrucât f îşi schimbă semnul când θ se schimbă şi valoarea sa medie, $\langle f \rangle$, este zero (vezi în *Justificarea* următoare). Din punct de vedere fizic, sarcinile parţiale de acelaşi semn a două molecule în rotaţie liberă sunt tot atât de apropiate ca şi cele două sarcini opuse, iar repulsia din primul caz este compensată de atracţia din al doilea caz.

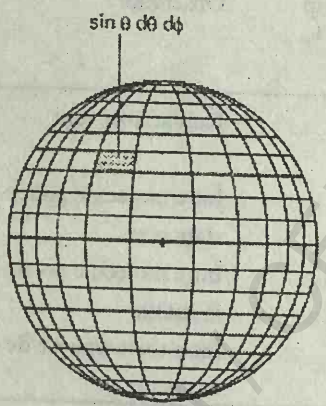


Fig. 22.13. Elementul infinitezimal de suprafaţă folosit pentru calcularea valorilor medii ale funcţiilor pe o sferă.

JUSTIFICARE

Valoarea medie a lui f este suma valorilor pe care le are în fiecare regiune infinitezimală de pe suprafaţa unei sfere (Fig. 22.13), împărţită la aria suprafeţei sferei (4π, dacă raza este 1). Se ştie că elementul infinitezimal de arie în coordonate polare este $\sin\theta\, d\theta\, d\phi$. Prin urmare:

[6] Câmpul electric este de fapt un vector şi nu putem aduna sau scădea direct mărimile, fără să se ţină seama de direcţiile câmpului. În cazurile pe care le studiem, aceasta nu este o complicaţie, pentru că cele două sarcini ale dipolului vor fi coliniare şi conduc la câmpuri în aceeaşi direcţie. Trebuie atenţie însă la orientări mai generale ale sarcinilor.

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

$$\langle f\rangle = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi}(1-3\cos^2\theta)\sin\theta\, d\theta = \frac{1}{2}\int_0^{\pi}(1-3\cos^2\theta)\sin\theta\, d\theta$$

Pentru a evalua integrala rămasă se face substituţia $x = \cos\theta$, ceea ce implică: $dx = -\sin\theta d\theta$. Atunci:

$$\langle f\rangle = \frac{1}{2}\int_{-1}^{1}(1-3x^2)dx = 0$$

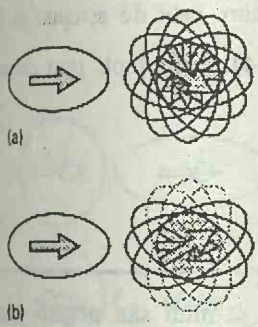


Fig. 22.14. (a) Dacă o pereche de molecule poate adopta toate orientările cu aceeaşi probabilitate, orientările favorabile şi nefavorabile se anulează şi interacţiunea medie este zero. (b) Într-un fluid real interacţiunile favorabile sunt uşor predominante (conform distribuţiei Boltzmann pentru stări cu energii diferite) şi există o interacţiune atractivă netă.

Energia de interacţiune a doi dipoli în rotaţie liberă este zero. Cu toate acestea, pentru că energia lor potenţială depinde de orientările lor relative, de fapt moleculele nu se rotesc complet liber chiar într-un gaz. Practic, sunt favorizate orientările cu energie mai mică şi deci există o interacţiune medie diferită de zero între moleculele polare (Fig. 22.14). În *Justificarea* care urmează se arată că energia potenţială medie a două molecule în rotaţie, situate la distanţa r, este:

$$\langle V\rangle = -\frac{C}{r^6}, \qquad \text{unde} \qquad C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0)^2 kT} \tag{17}$$

JUSTIFICARE

Calculul detaliat al energiei de interacţiune este destul de complicat, dar forma finală a rezolvării se poate obţine relativ simplu. Mai întâi se constată că energia medie de interacţiune a două molecule polare în rotaţie aflate la o distanţă fixată r este dată de:

$$\langle V\rangle = \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\langle f\mathscr{P}\rangle$$

unde $\mathscr{P}$ este un factor de ponderare în mediere şi este egal cu probabilitatea de a fi adoptată o anumită orientare θ. Această probabilitate este dată de distribuţia Boltzmann. $\mathscr{P} \propto e^{-E/kT}$ cu E interpretat ca energia potenţială de interacţiune a celor doi dipoli în acea orientare. Deci:

$$\mathscr{P} \propto e^{-V/kT}, \qquad \text{unde} \qquad V = \frac{\mu_1\mu_2 f}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

Dacă energia potenţială de interacţiune a celor doi dipoli este foarte mică în comparaţie cu energia mişcării termice, se poate folosi faptul că $V << kT$, se dezvoltă funcţia exponenţială din $\mathscr{P}$ şi se păstrează numai primii doi termeni:

$$\mathscr{P} \propto 1 - \frac{V}{kT} + \ldots$$

Energia de interacţiune medie este prin urmare:

$$\langle V\rangle = \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\left(\langle f\rangle - \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 kTr^3}\langle f\rangle^2 + \ldots\right)$$

Valoarea medie a lui f este zero, deci primul termen se anulează. Valoarea medie a lui f^2 însă nu este zero, pentru că f^2 este pozitiv la toate orientările şi deci se poate scrie:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\langle V \rangle \propto -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 kTr^6} \langle f^2 \rangle$$

Valoarea medie a lui $\langle f^2 \rangle$ este un număr care este de aşteptat să fie apropiat de 1 (pentru că f^2 variază de la 0 la 4) şi de fapt, prin calcule detaliate, este $\frac{2}{3}$. Prin urmare, rezultă că:

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \qquad \text{unde} \quad C = \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0)^2 kT}$$

aşa cum s-a arătat în ec. 17.

Caracteristicile importante ale ec. 17 sunt: semnul său negativ (deci interacţiunea medie este atractivă), dependenţa energiei medii de interacţiune de inversul puterii a şasea a distanţei şi dependenţa sa inversă de temperatură. Ultima trăsătură arată că, la temperaturi mai mari, mişcarea termică mai mare depăşeşte efectele de orientare reciprocă a dipolilor. Inversul puterii a şasea provine din inversul puterii a treia a energiei potenţiale de interacţiune, care este ponderată de energia din factorul Boltzmann, invers proporţională şi cu puterea a treia a distanţei.

La 25°C, energia medie de interacţiune a perechilor de molecule cu $\mu = 1$ D este de cca. $-0{,}07$ kJ mol^{-1}, dacă distanţa este de 0,5 nm. Această energie trebuie comparată cu energia cinetică molară medie de $\frac{3}{2}RT = 3{,}7$ kJ mol^{-1} la aceeaşi temperatură. Energia de interacţiune este mult mai mică decât energiile implicate în formarea şi desfacerea legăturilor chimice.

Interacţiuni dipol-dipol indus

O moleculă polară cu momentul de dipol μ_1 poate induce un dipol μ_2^* într-o moleculă polarizabilă. Dipolul indus interacţionează cu dipolul permanent al primei molecule şi astfel se atrag reciproc. În *Justificarea* următoare se arată că energia medie de interacţiune, când moleculele se află la distanţa r, este:

$$V = -\frac{C}{r^6}, \quad \text{unde} \quad C = \frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{\pi\varepsilon_0} \tag{18}$$

unde α_2' este volumul polarizabilităţii moleculei 2, iar μ_1 este momentul de dipol al moleculei 1.

JUSTIFICARE

Forma generală a energiei potenţiale de interacţiune poate fi justificată printr-un calcul mai direct, care indică doar etapele esenţiale la deducere. Astfel, dacă presupunem că cei doi dipoli (dipolul permanent şi cel indus, μ_1 şi μ_2^*, respectiv) deja există, atunci energia lor de interacţiune este dată de ec. 16:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$V = -\frac{2\mu_1\mu_2^*}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

Momentul de dipol indus depinde însă de câmpul generat de molecula polară şi deci de distanţa dintre cele două molecule. Întrucât se poate scrie:

$$\mu_2^* = \alpha_2 \mathscr{E}$$

unde α_2 este polarizabilitatea moleculei 2 şi $\mathscr{E}$ este câmpul generat de molecula 1 (molecula polară), energia potenţială este:

$$V = -\frac{2\mu_1\alpha_2\mathscr{E}}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

Câmpul electric generat de molecula polară este dat de ec. 15, deci:

$$V = -\frac{2\mu_1\alpha_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \times \frac{2\mu_1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

Pentru că dipolul indus urmează direcţia dipolului inductor (Fig. 22.15) nu este necesar să se ţină seama de efectele mişcării termice: ambii dipoli rămân aliniaţi, indiferent cât de repede se rotesc moleculele.

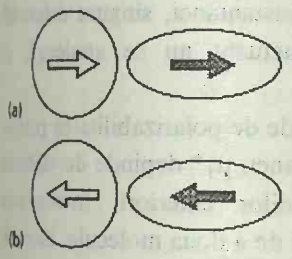


Fig. 22.15. (a) O moleculă polară (săgeata de nuanţă închisă) poate induce un dipol (săgeata deschisă) într-o moleculă nepolară şi (b) orientarea dipolului indus urmează orientarea dipolului permanent şi de aceea interacţiunea nu se mediază la zero.

Energia de interacţiune dipol-dipol indus este independentă de temperatură pentru că mişcarea termică nu are efect asupra procesului de mediere. Mai mult, ca şi interacţiunea dipol-dipol, energia potenţială depinde de $1/r^6$: această dependenţă de distanţă provine din dependenţa de $1/r^3$ a câmpului (şi deci de mărimea dipolului indus) şi de dependenţa de $1/r^3$ a energiei potenţiale de interacţiune dintre dipolul permanent şi dipolul indus. Pentru o moleculă cu μ = 1 D (de ex. HCl) în apropiere de o moleculă cu volumul polarizabilităţii $\alpha' = 10\times10^{-30}$ m^3 (ca benzenul, tabelul 22.1) energia medie de interacţiune este de cca. – 0,8 kJ mol^{-1}, dacă distanţa este de 0,3 nm.

Interacţiuni dipol indus - dipol indus

Moleculele nepolare (conţinând atomi cu înveliş închis, ca Ar) se atrag între ele, chiar dacă nu au un moment de dipol permanent. Dovada pentru existenţa interacţiunilor dintre ele este formarea fazelor condensate ale substanţelor nepolare, ca de exemplu, condensarea hidrogenului sau a argonului în lichid la temperaturi scăzute şi faptul că benzenul este lichid la temperaturi normale.

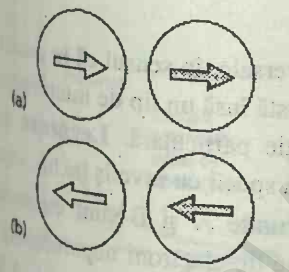


Fig. 22.16. (a) Într-o interacţiune de dispersie, un dipol temporar (săgeata umbrită) pe o moleculă induce un dipol (săgeata deschisă) pe altă moleculă şi cei doi dipoli interacţionează atunci spre o energie mai mică. (b) Cei doi dipoli temporari sunt corelaţi, deşi la momente diferite se află la orientări diferite şi interacţiunea nu se mediază la zero.

Interacţiunea dintre moleculele nepolare provine de la dipolii temporari instantanei pe care îi posedă toate moleculele ca urmare a fluctuaţiilor în poziţiile instantanee ale electronilor. Pentru a explica originea interacţiunii, presupunem că electronii dintr-o moleculă trec într-o poziţie care-i conferă un moment de dipol instantaneu μ_1^*. Acest dipol generează un câmp electric care polarizează cealaltă moleculă şi induce în ea un moment de dipol instantaneu μ_2^*. Cei doi dipoli se atrag şi energia potenţială a perechii este coborâtă. Deşi prima moleculă va continua să-şi schimbe dimensiunea şi direcţia dipolului său instantaneu, distribuţia electronică a celei de a doua moleculă o va urma, adică cei doi dipoli sunt corelaţi ca direcţie (Fig. 22.16).

Datorită acestei corelări, atracţia dintre cei doi dipoli temporari nu se mediază la zero şi conduce la o interacţiune de tip dipol indus - dipol indus. Această interacţiune se numeşte fie **interacţiune de dispersie**, fie **interacţiune London** (pentru că Fritz London a fost primul care a descris-o).

Moleculele polare interacţionează, de asemenea, printr-o interacţiune de dispersie: şi astfel de molecule posedă dipoli instantanei, singura diferenţă fiind că timpul mediu al fiecărui dipol fluctuant nu se anulează, ci corespunde la dipolul permanent.

Intensitatea interacţiunii de dispersie depinde de polarizabilitatea primei molecule, pentru că momentul de dipol instantaneu μ_1^* depinde de slăbirea controlului sarcinii nucleare asupra electronilor exteriori. Intensitatea interacţiunii depinde şi de polarizabilitatea celei de a doua molecule, întrucât polarizabilitatea determină cât de uşor poate fi indus un dipol în cealaltă moleculă. Calculul efectiv al interacţiunii de dispersie este destul de laborios, dar o aproximaţie acceptabilă la energia de interacţiune este dată de formula **lui London**:

$$V = -\frac{C}{r^6}, \text{ unde } \quad C = \frac{2}{3}\alpha_1'\alpha_2'\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \tag{19}$$

unde I_1 şi I_2 sunt energiile de ionizare ale celor două molecule (tabelul 2.6). Din nou interacţiunea este proporţională cu inversul puterii a şasea a distanţei.

În cazul a două molecule de CH_4 se poate substitui $\alpha' = 2{,}6\times10^{-30}$ m^3 şi $I \approx 7$ eV pentru a obţine $V = -5$ kJ mol^{-1} pentru $r = 0{,}3$ nm. O verificare foarte grosieră a acestei cifre este entalpia de vaporizare a metanului, care este 8,2 kJ mol^{-1}. (Comparaţia este parţial imprecisă pentru că este neglijată ipoteza de lungă distanţă). Interacţiunea de dispersie predomină faţă de toate interacţiunile dintre molecule, cu excepţia legăturilor de hidrogen.

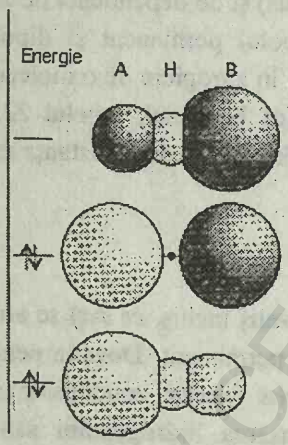


Fig. 22.17. Interpretarea orbital moleculară a formării unei legături de hidrogen A–H···B. Din cei trei orbitali atomici A, H şi B se pot forma trei orbitali moleculari (contribuţiile lor relative sunt reprezentate prin dimensiunile sferelor). Numai cei doi orbitali de energie mai mică sunt ocupaţi şi poate deci exista o scădere netă de energie comparativ cu speciile separate AH şi B.

Legăturile de hidrogen

Interacţiunile descrise până acum sunt universale, în sensul că le posedă toate moleculele, independent de natura lor. Există însă un tip de interacţiune specific numai pentru molecule cu o constituţie particulară. **Legătura de hidrogen** este o interacţiune atractivă între două specii cu înveliş închis, care provine de la o legătură de forma A–H···B, unde A şi B sunt elemente puternic electronegative, iar B posedă o pereche de electroni neparticipanţi. Legătura de hidrogen este privită ca fiind limitată la N, O şi F dar, dacă B este o specie anionică, ex. Cl^-) atunci şi el poate participa la legătura de hidrogen, dar N, O şi F participă cel mai eficient.

Formarea unei legături de hidrogen poate fi exprimată în diferite moduri. Ea poate fi privită ca un exemplu special de formare de orbital molecular delocalizat, în care A, H şi B furnizează fiecare câte un orbital atomic, din care se construiesc cei trei orbitali moleculari (Fig. 22.17). Orbitalii A şi H1*s* sunt folosiţi pentru a forma legătura A–H din molecula AH, iar orbitalul B acomodează perechea neparticipantă pe B. În speciile

combinate, există patru electroni de acomodat (doi de la legătura A–H şi doi de la perechea neparticipantă a lui B) şi ei ocupă cei doi orbitali moleculari inferiori ai fragmentului AHB. Întrucât orbitalul superior (cel mai antiliant) este vacant, este uşor ca efectul net să fie o micşorare de energie şi, prin urmare, să se formeze o legătură de hidrogen.

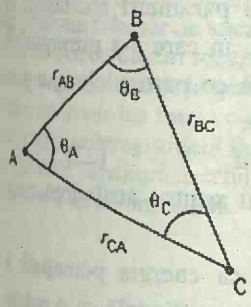
Practic, tăria legăturii este de cca. 20 kJ mol^{-1}. Pentru că legătura depinde de acoperirea orbitalilor, ea este de fapt ca o interacţiune de contact, care acţionează când AH atinge pe B şi este zero când contactul este întrerupt. Dacă este prezentă legătura de hidrogen, ea este dominantă faţă de interacţiunile van der Waals descrise anterior. Proprietăţile apei lichide şi solide, de exemplu, sunt determinate de legăturile de hidrogen dintre moleculele de H_2O.

Interacţiunea atractivă totală

Vom considera acum molecule care nu pot participa la formarea legăturilor de hidrogen. Energia de interacţiune atractivă totală dintre moleculele în rotaţie este atunci suma celor trei contribuţii van der Waals discutate mai sus. (Dacă ambele molecule sunt nepolare, contribuie numai interacţiunea de dispersie). Toate trei variază cu inversul puterii a şasea a distanţei şi deci se poate scrie:

$$V = -\frac{C_6}{r^6} \tag{20}$$

unde C_6 este un coeficient care depinde de natura moleculelor.



7

Deşi interacţiunile atractive sunt în general exprimate în forma ec. 20, trebuie să subliniem că această ecuaţie are doar o valabilitate limitată. Mai întâi trebuie să ţinem seama numai de interacţiunile dipolare, pentru că acestea au domeniul cel mai mare şi sunt dominante dacă distanţa dintre molecule este mare. Într-o tratare completă însă, trebuie să se ia în considerare şi interacţiunile de cuadrupol şi ale multipolilor de ordin superior, mai ales dacă moleculele nu au momente de dipol. În al doilea rând, expresiile au fost deduse presupunând că moleculele se pot roti relativ liber. Nu acesta este cazul în majoritatea solidelor şi atunci, interacţia dipol-dipol este proporţională cu $1/r^3$, pentru că procedeul de mediere Boltzmann este nerelevant dacă moleculele sunt trapate într-o orientare fixată.

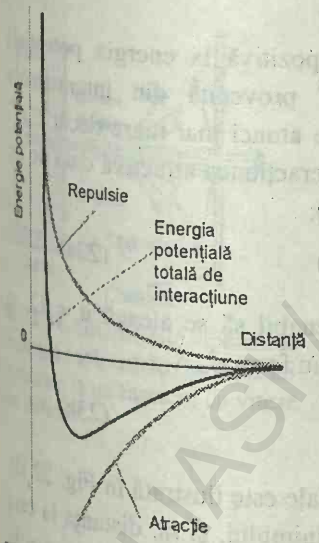


Fig. 22.18. Forma generală a unei curbe de energie potenţială intermoleculară. La distanţe mari interacţiunea este atractivă, iar la distanţe mici predomină repulsiile.

Un alt gen de limitare este că ec. 20 corelează interacţiuni ale *perechilor* de molecule şi nu există nici un motiv să se presupună că energia de interacţiune dintre trei (sau mai multe) molecule este doar suma energiilor de interacţiune a perechilor. Energia de dispersie totală a trei atomi cu înveliş închis, de exemplu, este dată aproximativ de **formula lui Axilrod-Teller**:

$$V = -\frac{C_6}{r_{AB}^6} - \frac{C_6}{r_{BC}^6} - \frac{C_6}{r_{CA}^6} + \frac{C'}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3} \tag{21}$$

unde $C' = a(3\cos\theta_A\cos\theta_B\cos\theta_C + 1)$.

Parametrul a este aproximativ egal cu $\frac{3}{4}\alpha' C_6$; unghiurile θ sunt unghiurile interne ale triunghiului format de cei trei atomi (7). Termenul din

C' (care reprezintă neaditivitatea interacţiunilor perechilor) este negativ pentru o aranjare liniară a atomilor (astfel că aranjarea este stabilizată) şi pozitiv pentru un cluster triunghiular echilateral. S-a găsit că termenul triplu contribuie cu cca. 10% la energia de interacţiune totală în argon lichid.

22.4. Interacţiuni repulsive şi totale

Dacă moleculele sunt strânse împreună, repulsiile nucleare şi electronice, precum şi energia cinetică electronică tot mai mare încep să devină predominante faţă de forţele atractive. Repulsiile cresc brusc cu scăderea distanţei (Fig. 22.18), într-un mod care poate fi descris numai prin calcule foarte laborioase şi complicate de structură moleculară, de tipul celor descrise în capitolul 14.

În multe cazuri însă se pot face progrese folosind o reprezentare mult simplificată a energiei potenţiale, în care se neglijează detaliile, iar caracteristicile generale sunt exprimate prin câţiva parametri ajustabili. O astfel de aproximare este **potenţialul sferei rigide**, în care s-a presupus că energia potenţială creşte brusc la infinit pe măsură ce particulele ajung în cadrul unei distanţe d, numită **diametru de ciocnire**:

$$V = \infty \quad \text{pentru } r \le d \qquad V = 0 \quad \text{pentru } r > d \tag{22}$$

Acest potenţial foarte simplu este deosebit de util pentru atribuirea unor proprietăţi, aşa cum se va arăta în continuare.

O altă aproximare larg folosită este ipoteza că energia potenţială a interacţiunii repulsive de mică distanţă este invers proporţională cu o putere mare a lui r:

$$V = \frac{C_n}{r^n}$$

Atâta timp cât $n > 6$, această contribuţie pozitivă la energia potenţială predomină faţă de energia potenţială $1/r^6$ provenită din interacţiunea atractivă la distanţe mici, pentru că C_n/r^n este atunci mai mare decât C_6/r^6. Însumarea acestei interacţiuni repulsive cu interacţiunea atractivă dată de ec. 20 se numeşte **potenţial Lennard-Jones (6-*n*)**:

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_6}{r^6} \tag{23a}$$

Din considerente matematice este convenabil să se aleagă $n = 12$, şi **potenţialul (6-12)** rezultat se scrie, de regulă, în forma:

$$V = 4\varepsilon\left\{\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right\} \tag{23b}$$

Dependenţa de distanţă a energiei potenţiale este ilustrată în Fig. 22.19. Cei doi parametri sunt acum ε, adâncimea minimului, şi r_0, distanţa la care $V = 0$. Poziţia minimului este la $r_e = 2^{1/6} r_0$. Câteva valori tipice se dau în tabelul 22.4. Deşi potenţialul (6-12) a fost folosit în multe calcule, există numeroase dovezi că $1/r^{12}$ este o reprezentare foarte slabă a potenţialului repulsiv şi că o formă exponenţială e^{-r/r_0} este net superioară. O funcţie exponenţială este de mai mare încredere pentru scăderea exponenţială a

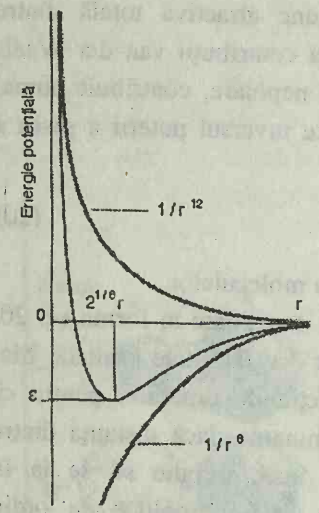


Fig. 22.19. Potenţialul Lennard-Jones (6-12) şi corelarea parametrilor cu caracteristicile curbei. Curbele $1/r^6$ şi $1/r^{12}$ sunt cele două contribuţii.

Tabelul 22.4. Parametrii Lennard-Jones (6-12)†

	(ε/k)/K	r_0/p_m
Ar	124	342
CCl_4	327	588
He	10,22	258
N_2	91,5	368

† ε se exprimă ca o temperatură efectivă prin împărţire la constanta Boltzmann, k.

funcţiilor de undă atomice la distanţe mari şi deci pentru acoperirea orbitalilor, care este răspunzătoare pentru repulsie. Potenţialul cu un termen repulsiv exponenţial şi un termen atractiv în $1/r^6$ este cunoscut ca un **potenţial exponenţial-6**.

22.5. Interacţiuni moleculare în fascicule

Un progres considerabil în studiul experimental al forţelor intermoleculare a fost făcut prin dezvoltarea tehnicilor cu **fascicule moleculare**, care constau dintr-un fascicul îngust de molecule ce trec printr-un vas vidat. Fasciculul este orientat spre alte molecule şi împrăştierea care are loc la impact este corelată cu interacţiunile intermoleculare.

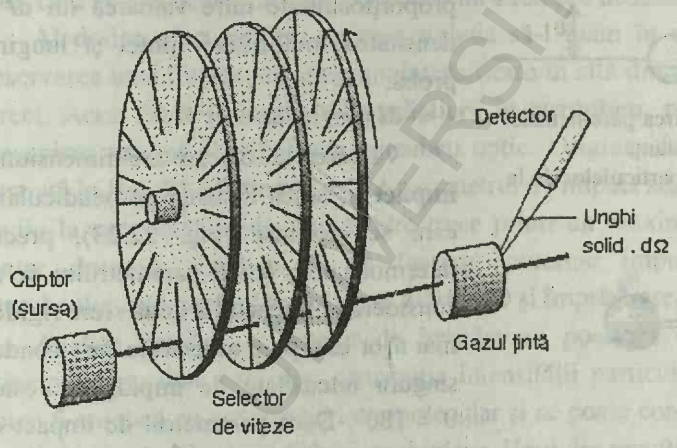


Fig. 22.20. Schema de principiu a unui aparat de fascicule moleculare. Atomii sau moleculele sunt emişi de la o sursă încălzită şi trec printr-un selector de viteze, adică un tren cu discuri rotative. Împrăştierea are loc de la gazul ţintă (care poate lua formă de alt fascicul) şi se înregistrează fluxul de particule care intră în setul detector la un anumit unghi.

Principiile de bază

Schema de principiu pentru un experiment cu fascicule moleculare este prezentată în Fig. 22.20. Discurile perforate formează un **selector de viteze**. Ele se rotesc în calea fasciculului şi permit trecerea numai a acelor molecule care au o anumită viteză. Există şi dispozitive mai sofisticate pentru generare de molecule cu o viteză dorită. Dintre cele mai importante sunt **orificiile supersonice**, în care moleculele ies de la o sursă cu o distribuţie de viteze foarte îngustă şi sunt apoi adunate într-un fascicul, prin trecerea printr-o diafragmă de forma unui con inversat (Fig. 22.21). Sunt posibile şi alte tipuri de selectare: de exemplu, pot fi folosite câmpuri electrice pentru a devia molecule polare şi a obţine un fascicul de molecule orientate. Gazul ţintă poate fi o probă ca atare sau un alt fascicul molecular. Ultima **tehnică a fasciculelor intersectate** dă o serie de informaţii pentru că poate fi controlată atât starea moleculelor proiectil, cât şi a moleculelor ţintă. Intensitatea fasciculului incident se măsoară prin **fluxul fasciculului incident** I, care este numărul de particule pe unitatea de suprafaţă, în unitatea de timp.

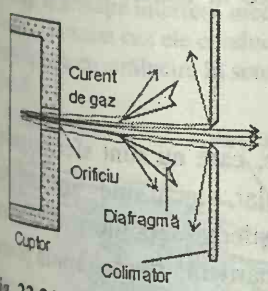


Fig. 22.21. Un orificiu supersonic selectează moleculele fasciculului şi conduce la un fascicul cu viteze bine definite.

Detectorii constau dintr-o cameră prevăzută cu un racord sensibil la presiune sau un detector cu ionizare, în care molecula incidentă este mai întâi

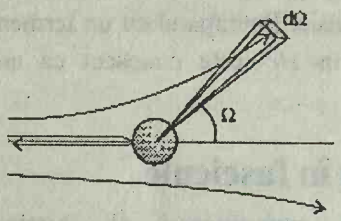


Fig. 22.22. Definirea unghiului solid de împrăştiere.

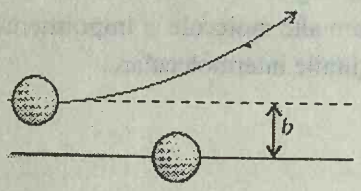


Fig. 22.23. Definirea parametrului de impact b ca distanţa perpendiculară a particulelor de la drumul iniţial.

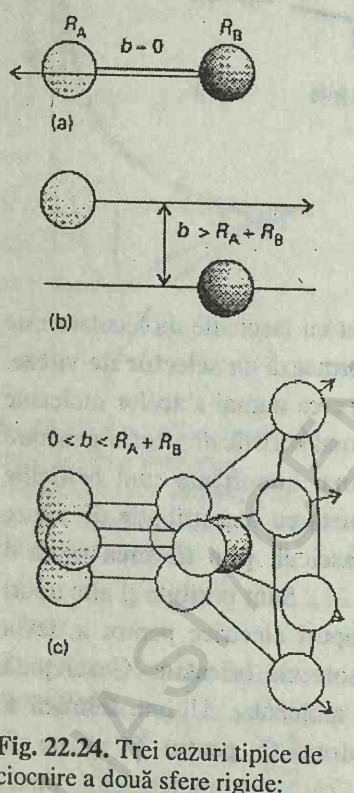


Fig. 22.24. Trei cazuri tipice de ciocnire a două sfere rigide: (a) $b = 0$, dând o împrăştiere de fond; (b) $b > R_A + R_B$, dând o împrăştiere în sensul direct, (c) $0 < b < R_A + R_B$, conducând la împrăştierea într-o direcţie pe un inel de posibilităţi. (Molecula ţintă este considerată atât de grea, încât rămâne practic staţionară).

ionizată şi apoi detectată electronic. Starea moleculelor împrăştiate poate fi determinată şi spectroscopic şi este interesantă când ciocnirile modifică stările lor de vibraţie sau rotaţie.

Observaţii experimentale

O primă informaţie experimentală obţinută de la un experiment cu fascicule moleculare este fracţia de molecule din fasciculul incident împrăştiate într-o anumită direcţie. Fracţia se exprimă, de regulă, prin dI, adică numărul de molecule împrăştiate în unitatea de timp, într-un con care reprezintă aria acoperită de "ochiul" detectorului (Fig. 22.22). Acest număr este cunoscut ca **secţiunea diferenţială de împrăştiere**, σ, o constantă de proporţionalitate între valoarea lui dI şi intensitatea fasciculului incident, densitatea moleculelor ţintei şi lungimea de drum infinitezimal dx prin probă:

$$dI = \sigma I \mathcal{N} dx \tag{24}$$

Valoarea lui σ (care are dimensiuni de arie) depinde de **parametrul de impact** b, adică distanţa perpendiculară de la drumul iniţial la moleculele care se ciocnesc (Fig. 22.23), precum şi de detalii ale potenţialului intermolecular. Rolul parametrului de impact este cel mai uşor de apreciat considerând impactul a două sfere rigide (Fig. 22.24). Dacă $b = 0$, proiectilul mai uşor este pe o traiectorie care conduce la o ciocnire frontală, astfel încât singura intensitate de împrăştiere este detectată când detectorul este la $\theta = 180°$. Dacă parametrul de impact este atât de mare încât sferele nu se ating ($b > R_A + R_B$), nu există împrăştiere şi secţiunea de împrăştiere este zero la toate unghiurile, cu excepţia lui $\theta = 0$. Ciocniri puternice, cu $0 < b \leq R_A + R_B$ conduc la o intensitate de împrăştiere în conuri în jurul liniei iniţiale a drumului parcurs (Fig. 22.24c).

Efecte de împrăştiere

Modelul de împrăştiere al moleculelor reale, care nu sunt sfere rigide, depinde de detaliile potenţialului intermolecular, incluzând anizotropia prezentă când moleculele nu sunt sferice. Împrăştierea depinde şi de viteza relativă cu care se apropie cele două particule: o particulă foarte rapidă poate trece prin regiunea de interacţiune fără să fie mult deviată, în timp ce una mai lentă pe acelaşi drum poate fi temporar captată şi suferă o deviere considerabilă (Fig. 22.25). Variaţia secţiunii de împrăştiere cu viteza relativă de apropiere ar da astfel informaţii asupra intensităţii şi domeniului de acţiune al potenţialului intermolecular.

O altă idee este că rezultatul ciocnirilor este determinat de mecanica cuantică şi nu clasică. Se poate lua în considerare, cel puţin într-o anumită măsură, natura ondulatorie a particulelor, trasând toate traiectoriile luate de particula proiectil de la sursă la detector şi considerând apoi efectele de interferenţă dintre ele.

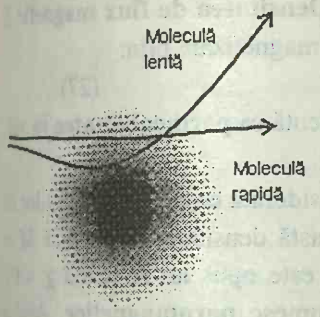


Fig. 22.25. Mărimea împrăştierii depinde de viteza relativă precum şi de parametrul de impact. Zona întunecoasă reprezintă miezul repulsiv; zona exterioară rarefiată reprezintă potenţialul atractiv de lungă distanţă.

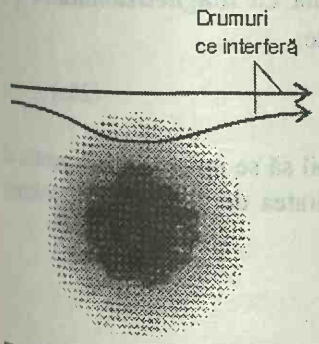


Fig. 22.26. Două drumuri cu aceeaşi destinaţie interferă mecanic cuantic; în acest caz ele conduc la o împrăştiere cu strălucire în sensul direct.

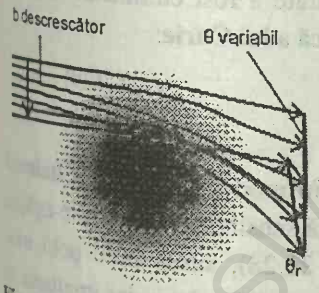


Fig. 22.27. Interferenţa drumurilor conduce la împrăştiere în curcubeu. Unghiul curcubeului θ_r este unghiul de împrăştiere maximă atins la scăderea lui b. Interferenţa dintre numărul mare de drumuri la acelaşi unghi modifică puternic intensitatea de împrăştiere.

Două efecte mecanic-cuantice sunt de cea mai mare importanţă. O particulă cu un anumit parametru de impact poate să se apropie de regiunea atractivă a potenţialului astfel încât să fie deviată spre miezul repulsiv (Fig. 22.26), care apoi o respinge prin regiunea atractivă pentru a-şi continua drumul în sensul direct. Unele molecule totuşi, deşi se deplasează în sensul direct, pentru că ele au parametri de impact foarte mari, nu sunt deviate. Funcţiile de undă ale particulelor din cele două tipuri de drum interferă, iar intensitatea în sensul direct este modificată. Efectul se numeşte **împrăştiere strălucitoare**. Acelaşi efect explică efectul de strălucire optică, în care uneori se poate vedea un halou strălucitor în jurul unui obiect iluminat. (Inelele colorate din jurul umbrei unui avion cu reacţie aruncate de soare pe nori, care se văd adesea în zbor constituie un exemplu de strălucire optică).

Al doilea efect cuantic pe care trebuie să-l luăm în considerare este observarea unei împrăştieri puternic intensificate în altă direcţie decât sensul direct. Acest efect se numeşte **împrăştiere în curcubeu**, pentru că acelaşi mecanism explică apariţia unui curcubeu optic. Originea fenomenului este ilustrată în Fig. 22.27. Pe măsură ce parametrul de impact scade, se atinge un stadiu la care unghiul de împrăştiere trece printr-un maxim şi interferenţa dintre drumuri conduce la un fascicul puternic împrăştiat. Unghiul curcubeului este unghiul pentru care $d\theta/db = 0$ şi împrăştierea este puternică.

Analiza detaliată a datelor de împrăştiere poate fi complicată, dar principalul rezultat este clar: distribuţia intensităţii particulelor împrăştiate poate fi corelată cu potenţialul intermolecular şi se poate construi o descriere detaliată a variaţiei sale radiale şi unghiulare. Unul din rezultate este valoarea parametrului C_6 din interacţiunea van der Waals şi testarea potenţialului Lennard-Jones (sau a unei versiuni mai complicate). S-a găsit, de exemplu, că deşi $1/r^6$ este o reprezentare destul de bună a componentei atractive a potenţialului, componenta repulsivă nu este bine descrisă de dependenţa $1/r^{12}$, aşa cum s-a subliniat anterior.

PROPRIETĂŢI MAGNETICE

Proprietăţile electrice şi magnetice ale moleculelor sunt asemănătoare. De exemplu, unele molecule posedă momente de dipol magnetic permanent şi un câmp magnetic aplicat poate induce un moment magnetic.

22.6. Susceptibilitatea magnetică

Similară cu polarizaţia P este **magnetizarea** M, adică momentul de dipol magnetic din unitatea de volum. Magnetizarea indusă de un câmp de intensitate H este proporţională cu H şi se scrie:

$$M = \chi H \tag{25}$$

unde χ este **susceptibilitatea magnetică volumică**, adimensională. O mărime strâns legată cu aceasta este **susceptibilitatea magnetică molară** χ_m:

$$\chi_m = \chi V_m \tag{26}$$

unde V_m este volumul molar al substanţei (se va vedea imediat de ce este important să se introducă această mărime). **Densitatea de flux magnetic** B este legată de intensitatea câmpului aplicat şi magnetizare prin:

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H \qquad (27)$$

unde μ_0 este o constantă fundamentală, cunoscută ca **permeabilitatea în vid**:

$$\mu_0 = 4\pi\times10^{-7}\ \mathrm{J\,C^{-2}m^{-1}s^2}$$

Densitatea de flux magnetic poate fi considerată ca densitatea liniilor de forţă magnetice care pătrund în mediu. Această densitate creşte dacă M se adaugă la H (când $\chi > 0$) şi scade dacă M este opus lui H (când $\chi < 0$). Materialele pentru care χ este pozitiv se numesc **paramagnetice**. Acelea pentru care χ este negativ se numesc **diamagnetice**.

Aşa cum moleculele polare contribuie cu un termen proporţional cu $\mu^2/3kT$ la polarizaţia electrică a unui mediu, tot aşa moleculele cu un moment de dipol magnetic permanent de mărime m contribuie la magnetizare cu o cantitate proporţională cu $m^2/3kT$. Un câmp aplicat poate induce şi un moment magnetic de o mărime proporţională cu **magnetizabilitatea** ξ a moleculelor şi analogul magnetic al ec. 9 a este:

$$\chi = \mathcal{N}\mu_0\left(\xi + \frac{m^2}{3kT}\right) \qquad (28a)$$

Se poate acum vedea de ce este preferabil să se introducă χ_m, pentru că produsul dintre numărul de particule din unitatea de volum $\mathcal{N}$ şi volumul molar este numărul lui Avogadro N_A:

$$\mathcal{N}\times V_m = \frac{N}{V}\times V_m = \frac{nN_A}{nV_m}\times V_m = N_A$$

Deci:

$$\chi_m = N_A\mu_0\left(\xi + \frac{m^2}{3kT}\right) \qquad (28b)$$

şi astfel dependenţa densităţii de susceptibilitate a fost eliminată. Expresia pentru χ_m este în concordanţă cu **legea** empirică a lui **Curie**:

$$\chi_m = A + \frac{C}{T} \qquad (29)$$

cu $A = N_A\mu_0\xi$ şi $C = N_A\mu_0 m^2/3k$.

Susceptibilitatea magnetică se măsoară în mod obişnuit cu o balanţă **Gouy**. Acest instrument constă dintr-o balanţă sensibilă de care este agăţată proba sub forma unui cilindru îngust (Fig. 22.28), situat între polii unui magnet. Dacă proba este paramagnetică, este atrasă în câmp, iar greutatea sa aparentă este mai mare decât în absenţa câmpului. O probă diamagnetică tinde să fie scoasă din câmp şi pare să cântărească mai puţin decât în absenţa câmpului. Balanţa se calibrează, de regulă, faţă de o probă cu susceptibilitate cunoscută. O versiune modernă de măsurare foloseşte un dispozitiv de interferenţă cuantică, supraconductor (SQUID).

Câteva valori experimentale sunt trecute în tabelul 22.5; o susceptibilitate volumică paramagnetică tipică este de cca. 10^{-3}, iar o susceptibilitate volumică diamagnetică tipică este de cca. (–) 10^{-5}. Din măsu-

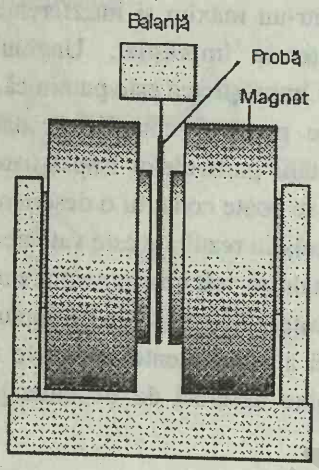


Fig. 22.28. Schema unei balanţe Gouy pentru măsurarea susceptibilităţilor magnetice. O probă paramagnetică pare să cântărească mai mult, iar o probă diamagnetică pare să cântărească mai puţin la aplicarea câmpului magnetic.

Tabelul 22.5. Susceptibilităţi magnetice la 298 K

	χ (10^{-6})	χ_m ($10^{-5}\mathrm{cm^3mol^{-1}}$)
H_2O(l)	–90	–160
NaCl(s)	–13,9	–38
Cu(s)	–9,6	–6,8
$CuSO_4\cdot5H_2O$(s)	+176	+1920

rători de susceptibilitate se poate deduce momentul magnetic permanent, prin reprezentarea lui χ în funcţie de $1/T$.

22.7. Momentul magnetic permanent

Momentul magnetic permanent al unei molecule provine de la spinii electronici din molecule. În §13.9 s-a arătat că momentul magnetic al unui electron este proporţional cu spinul său, iar mărimea momentului magnetic este proporţională cu mărimea momentului unghiular, $\{s(s+1)\}^{\frac{1}{2}}\hbar$:

$$m = g_e\{s(s+1)\}^{\frac{1}{2}}\mu_B \tag{30}$$

Factorul g_e este factorul g al electronului ($g_e = 2{,}0023$), iar magnetonul Bohr este:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \tag{31}$$

Dacă există mai mulţi spini electronici în fiecare moleculă, ei se combină într-un spin total S şi atunci $s(s + 1)$ ar trebui să fie înlocuit cu $S(S + 1)$. Rezultă deci pentru contribuţia spinului la susceptibilitatea magnetică molară expresia:

$$\chi_m = \frac{N_A g_e \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \tag{32}$$

Expresia arată că susceptibilitatea este pozitivă şi astfel momentul magnetic de spin contribuie la susceptibilităţile paramagnetice ale substanţelor. Contribuţia scade cu creşterea temperaturii pentru că mişcarea termică dezordonează orientările spinilor. Practic, o contribuţie la paramagnetism provine şi din momentele unghiulare orbitale ale electronilor: s-a discutat numai contribuţia de spin.

Exemplul 22.3. *Calcularea susceptibilităţii magnetice*

Să se calculeze susceptibilitatea paramagnetică molară şi volumică pentru o probă de sare complexă cu trei electroni impari pe cationul complex, la 298 K, dacă se dă densitatea sa de 3,24 g cm^{-3} şi masa molară de 200 g mol^{-1}.

Metoda. Se foloseşte ec. 32. În astfel de calcule este utilă mărimea:

$$\frac{N_A g_e^2 \mu_0 \mu_B^2}{3k} = 6{,}3001\ \text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$$

În consecinţă:

$$\chi_m = 6{,}3001 \times \frac{S(S+1)}{T/\text{K}}\ \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$$

Pentru a obţine susceptibilitatea magnetică volumică se împarte susceptibilitatea molară la volumul molar (ec. 26), care se calculează din $V_m = M/\rho$.

Rezolvare. Substituind $S = \frac{3}{2}$, se obţine:

$$\chi_m = 6{,}3001 \times \frac{15/4}{298}\ \text{cm}^3\text{mol}^{-1} = 7{,}9 \times 10^{-2}\ \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Volumul molar al substanţei este 61,7 cm^3mol^{-1} şi deci susceptibilitatea volumică este $1,3\times10^{-3}$.

Comentariu. Notăm că χ este adimensional şi (în acest caz) pozitiv, indicând paramagnetism. Susceptibilitatea molară are aceleaşi dimensiuni cu volumul molar. Notăm, de asemenea, că nu este necesară densitatea pentru calculul lui χ_m.

Exerciţiul E22.3. Să se repete calculul pentru un complex cu cinci spini impari, densitatea de 2,87 g cm^{-3} şi o masă molară de 322,4 g mol^{-1} la 273 K.

[$\chi_m = 0,20\ cm^3mol^{-1}$; $\chi = 1,79\times10^{-3}$]

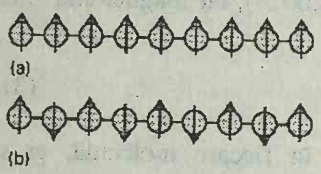


Fig. 22.29. (a) Într-un material feromagnetic spinii electronici sunt orientaţi paralel pe domenii mari; (b) într-un material antiferomagnetic spinii electronici sunt situaţi antiparalel.

La temperaturi scăzute unele solide paramagnetice prezintă o tranziţie de fază de la o stare în care domenii mari de spini se aliniază cu orientări paralele. Această aliniere cooperativă conduce la o magnetizare foarte puternică şi se numeşte **feromagnetism** (Fig. 22.29a). În alte cazuri efectul cooperativ conduce la orientări cu spini opuşi, situaţi deci într-o aranjare cu magnetizare scăzută (Fig. 22.29b) pentru a da o fază **antiferomagnetică**. Faza feromagnetică prezintă o magnetizare diferită de zero în absenţa câmpului magnetic aplicat, dar faza antiferomagnetică are magnetizarea zero pentru că momentele magnetice de spin se compensează. Tranziţia feromagnetică are loc la **temperatura Curie**, iar tranziţia antiferomagnetică la **temperatura Néel**.

22.8. Momente magnetice induse

În timp ce un câmp electric polarizează o moleculă alungind-o, un câmp magnetic magnetizează molecula răsucind-o. Mai precis, un câmp magnetic aplicat induce circulaţia curenţilor electronici. Aceşti curenţi conduc la un câmp magnetic, care de obicei se opune câmpului aplicat şi deci substanţa este diamagnetică. În unele cazuri, câmpul indus măreşte câmpul aplicat şi substanţa este atunci paramagnetică.

Marea majoritate a moleculelor fără spini electronici impari sunt diamagnetice. Aceasta pentru că are loc o curgere diamagnetică în cadrul orbitalilor ocupaţi în starea fundamentală a moleculei, în timp ce contribuţia orbitală la susceptibilitatea paramagnetică depinde de stimularea curenţilor, forţând electronii să treacă spre orbitalii neocupaţi, cu energie mai mare. Când are loc paramagnetism orbital, acesta se poate distinge de paramagnetismul de spin prin faptul că este independent de temperatură; de aceea se mai numeşte şi **paramagnetism independent de temperatură** (TIP).

Toate aceste observaţii pot fi rezumate astfel. Toate moleculele au o componentă diamagnetică la susceptibilitatea lor, care este însă dominată de paramagnetismul de spin dacă moleculele au electroni impari. În câteva cazuri (unde există stări excitate coborâte) TIP este suficient de puternică pentru a face toate moleculele paramagnetice, chiar dacă toţi electronii sunt împerecheaţi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Definirea **momentului de dipol electric** şi aditivitatea aproximativă a momentelor de dipol în molecule poliatomice (§22.1).
2. **Polarizabilitatea** şi **volumul polarizabilităţii** unei molecule şi contribuţia ei la **polarizaţia** unui mediu (§22.1).
3. **Polarizaţia** unui mediu ca momentul de dipol mediu pe unitatea de volum (§22.1).
4. Variaţia polarizabilităţii cu frecvenţa şi contribuţiile de **orientare**, de **deformare** şi electronică (§22.1).
5. **Ecuaţia lui Debye** pentru contribuţia momentului de dipol permanent şi a polarizabilităţii la polarizaţie (ec. 8a) şi **ecuaţia Clausius-Massotti** pentru polarizaţie când nu contribuie momentul de dipol permanent (ec. 8b).
6. **Indicele de refracţie** al unei substanţe şi **dispersia** sa (§22.2).
7. **Birefringenţa circulară**, originea **activităţii optice** şi **dispersia rotaţiei optice** (§22.2).
8. **Dicroism circular** şi molecule chirale (§22.2).
9. **Energia potenţială** de interacţiune dintre o sarcină şi un dipol electric (ec. 12) şi dintre doi **multipoli** (ec. 13).
10. **Câmpul electric** produs de un dipol electric (ec. 15).
11. Originea **forţelor van der Waals**, forţele atractive dintre molecule şi originea forţelor repulsive (§22.3).
12. **Interacţiunea dipol - dipol** medie a moleculelor polare în rotaţie (ec. 17).
13. **Interacţiunea dipol - dipol indus** dintre o moleculă polară şi o moleculă polarizabilă (ec. 18).
14. **Interacţiunea dipol indus - dipol indus** dintre molecule şi **formula lui London** (ec. 19) pentru **interacţiunea de dispersie.**
15. Formarea **legăturii de hidrogen** (§22.3).
16. Contribuţia **interacţiunilor triple** şi **formula Axilrod-Teller** (ec. 21).
17. **Potenţialul sferei rigide** (ec. 22) şi **potenţialul Lennard - Jones (6-*n*)** (ec. 23).
18. Studiul interacţiunilor moleculare în **fascicule moleculare** şi semnificaţia **secţiunii diferenţiale de împrăştiere** şi a **parametrului de impact** (§22.5).
19. Fenomene de **împrăştiere strălucitoare** şi **împrăştiere în curcubeu** (§22.5).
20. **Susceptibilitatea magnetică** a unei substanţe şi clasificarea ei ca **paramagnetică** şi **diamagnetică** (§22.6).
21. **Legea lui Curie** a magnetismului (ec. 29).
22. Contribuţia spinului electronic la susceptibilitatea magnetică şi tranziţia la faze **feromagnetice** şi **antiferomagnetice** (§22.7).
23. Contribuţia **momentelor magnetice induse** la susceptibilitatea magnetică şi originea **paramagnetismului independent de temperatură** (§22.8).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

23 MACROMOLECULE

Dimensiuni şi formă
23.1. Mase molare medii
23.2. Proprietăţi coligative
23.3. Sedimentarea
23.4. Viscozitatea
23.5. Difuzia luminii

Conformaţie şi configuraţie
23.6. Gheme dezordonate
23.7. Elice şi lamele
23.8. Structură de ordine înaltă

Verificarea cunoştinţelor

Macromoleculele prezintă o serie de proprietăţi şi ridică numeroase probleme care ilustrează o mare varietate de principii fizico-chimice. Ele trebuie să fie caracterizate prin masa lor molară, precum şi prin dimensiunea şi forma lor geometrică. Întrucât masele lor molare sunt atât de mari, trebuie folosite tehnici speciale pentru determinarea lor, unele dintre acestea fiind prezentate în acest capitol. Moleculele fiind mari, soluţiile lor se abat puternic de la idealitate şi de aceea au fost dezvoltate tehnici adecvate pentru a ţine seama de aceste abateri. Deşi forma biomoleculelor mari poate fi determinată prin difracţie de raze X, polimerii sintetici au forme mai puţin regulate în soluţie şi se poate deduce doar forma lor generală prin tehnici speciale. O altă problemă importantă se referă la factorii care influenţează şi determină forma macromoleculelor, începând cu gheme dezordonate nestructurate şi încheind cu forţele de constrângere care operează în polipeptide.

Macromolecule există peste tot, în interiorul şi în afara noastră. Unele sunt naturale, incluzând polizaharide precum celuloza, polipeptide ca enzimele şi acizi nucleici ca ADN. Altele sunt sintetice, incluzând **polimeri** ca nylonul şi polistirenul, care se fabrică prin legarea liniară sau (în unele cazuri) reticularea unor unităţi mai mici cunoscute ca **monomeri**. Viaţa în toate formele ei, de la natura sa intrinsecă până la interacţiunea tehnologică cu mediul său înconjurător este chimia macromoleculelor.

Deşi conceptele chimiei fizice se aplică la fel macromoleculelor ca şi moleculelor mici, macromoleculele ridică întrebări şi probleme speciale. Aceste probleme se referă la determinarea dimensiunilor lor, a formei şi lungimii lanţurilor polimere precum şi la abaterile mari de la idealitate ale soluţiilor lor. Ne vom concentra acum pe aceste caracteristici speciale, iar viteza de formare a polimerilor sintetici, corelată cu proprietăţile lor fizice va fi tratată în paragrafele 26.4 şi 26.5.

DIMENSIUNI ŞI FORMĂ

Difracţia de raze X (capitolul 21) poate preciza poziţia aproape a fiecărui atom, chiar din moleculele de mare complexitate. Există însă unele motive pentru care trebuie folosite şi alte tehnici. În primul rând, proba poate fi un amestec de polimeri cu lungimi diferite de lanţ şi catene laterale

extinse, caz în care nu se pot obţine spectre de raze X cu linii ascuţite. Chiar dacă toate moleculele din probă sunt identice, este practic imposibil de a obţine un monocristal. În plus, deşi lucrările asupra enzimelor, proteinelor şi ADN-ului au condus la rezultate remarcabile şi stimulatoare, informaţiile sunt însă incomplete. De exemplu, ce se poate spune despre forma moleculei în mediul său natural, o celulă biologică? Ce se poate spune despre răspunsul formei reale la modificările din mediul său? Forma şi funcţia merg mână în mână şi este esenţial să se ştie modul în care forma macromoleculelor biologice, care prezintă de obicei atât grupe acide, cât şi bazice, răspunde la pH-ul mediului. Este, de asemenea, util să se urmărească degradarea unei macromolecule într-o formă mai puţin ordonată: această denaturare este însoţită adesea de pierderea funcţiunii, dar când are loc în mod controlat, este uneori o etapă importantă în îndeplinirea funcţiunii, ca în replicarea ADN-ului.

23.1. Mase molare medii

O complicaţie pe care trebuie s-o semnalăm încă de la început este că probele de polimeri sintetici, ca şi multe biomacromolecule constau din molecule care acoperă un domeniu de mase molare. O proteină pură este **monodispersă**, înţelegând că ea are o singură masă molară, definită. (Ar putea exista mici variaţii, ca înlocuirea unui aminoacid cu altul, în funcţie de sursa probei). Un polimer sintetic este **polidispers**, în sensul că o probă este un amestec de molecule cu lungimi de lanţ şi mase molare diferite. Diferitele metode folosite pentru determinarea maselor molare conduc la valori medii de tipuri diferite. De exemplu, media obţinută la determinarea masei molare prin osmometrie dă **masa molară medie numerică** $\overline{M}_n$, care este masa molară medie obţinută prin ponderarea fiecărei mase molare cu numărul de molecule existente în probă cu acea masă molară:

$$\overline{M}_n = \frac{1}{N}\sum_i N_i M_i \qquad (1)$$

În această definiţie, N_i este numărul de molecule cu masa molară M_i, iar N este numărul total de molecule. (Media numerică se mai foloseşte şi pentru aprecierea mediei într-un test sau pentru înălţimea unei populaţii).

Alte experimente dau medii diferite. De exemplu, se va arăta că măsurătorile de viscozitate dau **masa molară medie viscozimetrică** $\overline{M}_v$, experimentele de difuzie a luminii dau **masa molară medie gravimetrică**, $\overline{M}_w$, iar experimentele de sedimentare pot fi folosite pentru a obţine masa **molară medie Z**, $\overline{M}_z$. Deşi aceste medii rămân, de regulă, mărimi empirice, unele pot fi interpretate prin compoziţia probei. Astfel, masa molară medie gravimetrică (care ar fi mai bine să se numească masa molară medie masică) este media calculată prin ponderarea maselor molare ale moleculelor cu masa fiecărei specii prezente în probă:

$$\overline{M}_w = \frac{1}{m}\sum_i m_i M_i \qquad (2a)$$

În această expresie, m_i este masa totală de molecule cu masa molară M_i, iar m este masa totală a probei. Întrucât $m_i = N_i M_i / N_A$, masa medie se mai poate exprima şi astfel:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \qquad (2b)$$

Deci, masa molară medie masică este proporţională cu masa molară medie pătratică. Similar, masa molară medie Z poate fi interpretată prin masa molară medie cubică:

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \qquad (2c)$$

Exemplul 23.1. *Calcularea maselor medii*

Să se determine masa molară medie numerică şi masa molară medie gravimetrică pentru o probă de policlorură de vinil din datele din tabelul alăturat.

Intervalul de masă molară/ (kg/mol) interval/	Masa molară medie în interval/ (kg/mol)	Masa probei în (g)
5-10	7,5	9,6
10-15	12,5	8,7
15-20	17,5	8,9
20-25	22,5	5,6
25-30	27,5	3,1
30-35	32,5	1,7

Metoda. Se folosesc ecuaţiile 1 şi 2. Cele două medii se obţin prin ponderarea masei molare din fiecare interval cu numărul şi, respectiv, masa moleculelor. Cantităţile din fiecare interval se obţin împărţind masa probei din fiecare interval la masa molară medie pentru acel interval. Pentru că numărul de molecule este proporţional cu cantitatea de substanţă (numărul de moli) media ponderată numeric se poate obţine direct din cantităţile de substanţă din fiecare interval.

Rezolvare. Cantităţile de substanţă din fiecare interval sunt:

Interval	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35
Masă molară/(kg mol^{-1})	7,5	12,5	17,5	22,5	27,5	32,5
Cantitate/mmol	1,3	0,70	0,51	0,25	0,11	0,052
Total mmoli:			2,9			

Masa molară medie numerică este deci:

$$\overline{M}_n / (\text{kg mol}^{-1}) = \frac{1}{2{,}9}(1{,}3\times 7{,}5 + 0{,}70\times 12{,}5 + 0{,}51\times 17{,}5 + 0{,}25\times 22{,}5 +$$

$$+ 0{,}11\times 27{,}5 + 0{,}052\times 32{,}5) = 13$$

Masa molară medie gravimetrică se poate calcula direct din date, ştiind că masa probei este de 37,6 g:

$$\overline{M}_w / (\text{kg mol}^{-1}) = \frac{1}{37{,}6}(9{,}6\times 7{,}5 + 8{,}7\times 12{,}5 + 8{,}9\times 17{,}5 +$$

$$+ 5{,}6\times 22{,}5 + 3{,}1\times 27{,}5 + 1{,}7\times 32{,}5) = 16$$

Comentariu. Semnalăm valorile diferite ale celor două medii. În acest exemplu, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1{,}2$.

Exerciţiul E23.1. Să se evalueze masa molară medie Z a probei. [19 kg mol^{-1}]

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

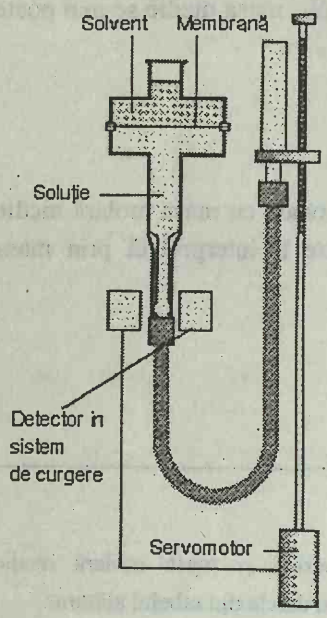


Fig. 23.1. O versiune de osmometru folosit pentru determinarea maselor molare ale macromoleculelor. Presiunea asupra soluției este reglată până când nu mai există trecere prin membrana semipermeabilă; această valoare este presiunea osmotică.

Dacă la prima vedere ar părea supărătoare existența mai multor tipuri de mase medii, faptul că au valori diferite aduce informații suplimentare asupra domeniului de mase molare din probă. La determinarea masei molare a proteinelor este de așteptat ca diferitele medii să fie identice, pentru că proba este monodispersă (dacă nu a fost degradată). În probele de polimeri sintetici există, de regulă, un domeniu de mase molare și este de așteptat ca diferitele mase medii să dea valori diferite. Materialele sintetice tipice au $\overline{M}_w / \overline{M}_n \approx 3$. Termenul de "monodispers" se aplică prin convenție polimerilor sintetici în care acest raport este mai mic de 1,1. O consecință a unei distribuții înguste de masă molară pentru polimerii sintetici este de multe ori o cristalinitate mai mare și, ca urmare, densitate și punct de topire mai ridicat. Gradul de răspândire a valorilor este controlat de alegerea catalizatorului și a condițiilor de reacție (§26.4 și 26.5).

23.2. Proprietăți coligative

Metodele clasice de determinare a masei molare utilizează proprietăți coligative (§7.5). Pentru macromolecule, unde numărul de molecule din soluție poate fi foarte mic, chiar dacă masa solventului este apreciabilă, numai osmometria este suficient de sensibilă (Fig. 23.1). Se va arăta că masele molare se determină frecvent mai mult prin comparații empirice decât prin măsurători absolute.

Osmometrie

Ecuația lui van't Hoff (ec. 7.22) pentru presiunea osmotică a unei soluții ideale este asemănătoare cu ecuația de stare a gazelor perfecte:

$$\Pi = [\mathrm{P}]RT \tag{3}$$

În această expresie, [P] este concentrația molară a macromoleculei P, iar Π este presiunea osmotică. Extinderea ecuației la soluțiile neideale se scrie sub forma ecuației viriale pentru gazele reale:

$$\Pi = [\mathrm{P}]RT(1 + B[\mathrm{P}] + \ldots) \tag{4}$$

unde B este un **coeficient osmotic virial**.

JUSTIFICARE

Cea mai directă justificare termodinamică a dezvoltării viriale osmotice, precum și interpretarea lui B se obține din expresia presiunii osmotice în funcție de potențialul chimic. În §7.5 s-a arătat că:

$$-RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m \mathrm{d}p$$

unde V_m este volumul molar al solventului pur și x_A este fracția sa molară. Forma mai generală a acestei expresii pentru soluții neideale conține activitatea solventului a_A în loc de x_A:

$$-RT \ln a_A = \int_p^{p+\Pi} V_m \mathrm{d}p$$

Întrucât integrala este egală cu ΠV_m dacă solventul este incompresibil, presiunea osmotică este dată de:

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR

$$\Pi V_m = -RT\ln a_A$$

Dacă soluţia este ideală:

$$\ln a_A = \ln x_A = \ln(1 - x_P) \approx -x_P$$

unde x_P este fracţia molară a solutului macromolecular şi s-a presupus că $x_P << 1$. Această aproximaţie conduce la ecuaţia van't Hoff. Dacă soluţia este neideală, presupunem că $-x_P$ este primul termen dintr-o serie[1] şi se scrie:

$$\ln a_A = -x_P(1 + B'x_P + ...)$$

Substituind această dezvoltare în expresia pentru Π se obţine ec. 4.

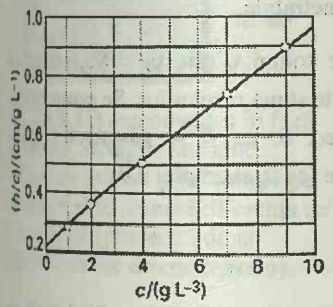


Fig. 23.2. Reprezentarea h/c în funcţie de c, folosită pentru determinarea masei molare (din ordonata la origine) şi a coeficientului osmotic virial (din pantă).

Concentraţia molară [P] este legată de concentraţia masică c prin $[P] = c/\overline{M}_n$, unde $\overline{M}_n$ este masa molară medie numerică a lui P. În acest caz, se obţine o altă formă a ecuaţiei 4:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n}\left(1 + \frac{B}{\overline{M}_n}c + ...\right) \qquad (5)$$

Prin urmare, reprezentând Π/c (sau h/c, pentru că h este proporţional cu Π) în funcţie de c şi extrapolând datele pentru $c = 0$, se poate obţine valoarea $\overline{M}_n$ din ordonata la $c = 0$ şi B din pantă (Fig. 23.2). Procedeul a fost ilustrat în exemplul 7.7.

Macromoleculele dau soluţii puternic neideale. Aceasta se datoreşte parţial faptului că, fiind atât de mari, ele dezlocuiesc o cantitate mare de solvent, în loc să realizeze înlocuirea moleculelor de solvent cu o perturbare neglijabilă. Din punct de vedere termodinamic, înlocuirea moleculelor de solvent implică o variaţie apreciabilă de entropie la dizolvarea unei macromolecule[2]. Mai mult, datorită volumului său mare, o macromoleculă nu se poate deplasa liber prin soluţie, fiind exclusă din regiunile ocupate de celelalte macromolecule. Există de asemenea şi contribuţii semnificative la energia Gibbs de la entalpia soluţiei, care este mare pentru că interacţiunile solvent-solvent sunt mult mai favorabile decât interacţiunile macromoleculă-solvent care le înlocuiesc.

Coeficientul B provine îndeosebi din efectul volumului exclus. Dacă ne imaginăm o soluţie a unei macromolecule ca fiind construită prin adăugări

---

[1] Dezvoltarea virială din ecuaţia următoare nu este un rezultat banal, fiind confirmat de teoria McMillan-Mayer a soluţiilor de neelectroliţi. Adică, nu este evident că dezvoltarea lui ln$a$ să aibă această formă. Un contraexemplu pe care deja l-am întâlnit este în teoria Debye-Hückel (§10.2) unde s-a văzut că pentru soluţii de electroliţi primul termen din abaterea coeficientului de activitate de la 1 este proporţional cu rădăcina pătrată a concentraţiei ionilor.

[2] Un punct de plecare pentru tratarea entropiei de amestecare este generalizarea expresiei date în §7.2 pentru entropia ideală de amestecare: în loc de a folosi ec. 7.8, care depinde de fracţiile molare ale componenţilor este mai bine să se folosească:

$$\Delta_{am}S = -nR(x_A\ln\upsilon_A + x_B\ln\upsilon_B)$$

unde υ_J este "fracţia volumică a componentului J. Această ecuaţie se reduce la expresia fracţiei molare când volumele moleculare ale celor doi componenţi sunt la fel, dar este un punct mai bun de plecare când ele sunt mult diferite.

BCU IAŞI / CENTRUL DE RESURSE ELECTRONICE

succesive de macromolecule la solvent, fiecare fiind exclusă de cele precedente, atunci valoarea lui B devine:

$$B = \tfrac{1}{2} N_A \upsilon_P \qquad (6)$$

unde υ_P este volumul exclus de o singură moleculă.

Exemplul 23.2. *Evaluarea volumului moleculelor de polimeri*

Să se folosească datele din exemplul 7.7 pentru evaluarea volumului moleculelor de polimer, considerate ca sfere impenetrabile.

Metoda. Volumul exclus de molecule sferice de volum υ este $\upsilon_P = 8\upsilon$, pentru că distanţa minimă dintre centrele celor două sfere este suma razelor lor. Se poate evalua υ_P din coeficientul osmotic virial B, folosind ec. 6, iar B se găseşte din panta graficului din Fig. 7.21. Pentru aceasta se foloseşte (ca în exemplul 7.7):

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g \overline{M}_n}\left(1 + \frac{B}{\overline{M}_n} c\right)$$

Rezolvare. Ordonata la origine $RT/\rho g \overline{M}_n$ s-a găsit în exemplul 7.7 ca fiind egală cu 0,21 cm/(g L^{-1}). Panta dreptei din Fig. 7.21, egală cu $(RT/\rho g \overline{M}_n) \times B/\overline{M}_n$ este 0,073 (cm g^{-1}L)/(g L^{-1}). Rezultă că:

$$\frac{\text{panta}}{\text{ordonata la origine}} = \frac{B}{\overline{M}_n} = \frac{0{,}073(\text{cm g}^{-1}\text{L})/(\text{g L}^{-1})}{0{,}21\,\text{cm g}^{-1}\,\text{L}} = \frac{0{,}35}{\text{g L}^{-1}}$$

Prin urmare,:

$$B = 0{,}35/(\text{g L}^{-1}) \times (123\times10^3\ \text{g mol}^{-1}) = 43\times10^3\ \text{L mol}^{-1}$$

Ecuaţia 6 implică atunci că:

$$\upsilon_P = \frac{2B}{N_A} = 1{,}4\times10^{-22}\ \text{m}^3$$

Din această valoare a lui υ_P rezultă că volumul molecular este aproximativ $1{,}8\times10^4$ nm^3.

Comentariu. Raza moleculei este aproximativ 16 nm.

Exerciţiul E23.2. O altă probă în acelaşi solvent a condus la următoarele înălţimi ale soluţiei, la aceeaşi temperatură: 0,22; 0,53; 1,39; 3,32; 5,02 cm. Să se calculeze masa molară şi volumul molecular al solutului. [14 kg mol^{-1}, 9×10^{-23} m^3]

În general, volumul exclus contribuie la entropia de exces a soluţiei (variaţia de entropie în exces faţă de valoarea ideală, §7.4), iar atracţiile şi repulsiile dintre macromolecule contribuie la entalpia de exces. Pentru majoritatea sistemelor solut/solvent există o singură temperatură (care nu se poate atinge întotdeauna experimental) la care aceste efecte se compensează şi soluţia este practic ideală. Această temperatură (similară temperaturii Boyle pentru gazele reale) se numeşte **temperatura teta Flory** θ. La temperatura teta Flory, coeficientul osmotic virial B este zero. De exemplu,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru polistiren în ciclohexan $\theta \approx 306$ K, valoarea exactă fiind funcţie de masa molară medie a polimerului. O soluţie la temperatura teta Flory se numeşte **soluţie θ.** Pentru că o soluţie θ se comportă aproape ideal, proprietăţile sale termodinamice şi structurale sunt mai uşor de descris, chiar dacă nu este de concentraţie scăzută.

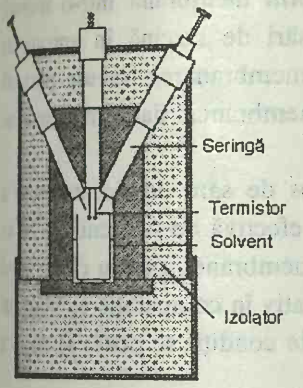


Fig. 23.3. Un osmomentru în fază de vapori. Seringile introduc picături de solvent şi de soluţie pe termistori şi se notează diferenţa de temperatură (provenită de la diferitele viteze de condensare).

Osmometrie în fază de vapori

Metoda **osmometriei în fază de vapori** (Fig. 23.3) se foloseşte pentru studiul polimerilor care au mase molare prea mici pentru a fi măsurate prin osmometrie cu membrane.

În această metodă se plasează o picătură de soluţie pe un termistor (sonda de temperatură) şi o picătură de solvent pur se pune pe un alt termistor. Cele două picături sunt înconjurate de o atmosferă de vapori de solvent. Intrucât presiunea de vapori a unui solvent dintr-o soluţie este mai mică decât a solventului pur, viteza netă de condensare a solventului pe o picătură de soluţie este mai mare decât viteza sa de condensare pe o picătură de solvent pur. Rezultă că se eliberează mai multă căldură de la picătura cu soluţie şi deci creşterea de temperatură este mai mare decât pentru picătura de solvent pur. Se măsoară diferenţa de temperatură pentru o serie de concentraţii şi se extrapolează pentru concentraţia zero. După calibrare folosind probe cu masă molară cunoscută, se poate deduce masa molară a probei din diferenţa de temperatură dintre cei doi termistori.

Polielectroliţi şi dializa

Unii polimeri sunt lanţuri de grupe acide ca în acidul poliacrilic $-(CH_2CHCOOH)_n-$ sau de grupe bazice, ca în nylon $-[NH(CH_2)_6-NHCO(CH_2)_4CO]_n-$; proteinele au atât grupe acide, cât şi bazice. Prin urmare, macromoleculele pot fi **polielectroliţi** şi, în funcţie de starea lor de ionizare, sunt **polianioni** sau **policationi**. O macromoleculă cu caracter mixt, cationic şi anionic, este cunoscută ca un **poliamfolit**.

Când se lucrează cu polielectroliţi este necesar să se cunoască extinderea ionizării înainte să fie interpretate datele osmotice. De exemplu, presupunem că sarea de sodiu a unui polielectrolit este prezentă în soluţie ca ν Na^+ şi un singur polianion $P^{\nu-}$; atunci el conduce la $\nu + 1$ particule pentru fiecare unitate de formulă a sării care se dizolvă. Dacă se presupune că $\nu = 1$, când de fapt $\nu = 10$, atunci evaluarea masei molare va fi greşită cu un ordin de mărime. Se poate găsi un mijloc de a depăşi această dificultate, ţinând seama de o altă caracteristică a macromoleculelor cu sarcină.

Presupunem că soluţia de polielectrolit $Na_\nu P$ conţine şi NaCl adăugată şi că este în contact printr-o membrană semipermabilă (cum este peretele celular) cu o altă soluţie de sare. Se mai presupune că membrana este permeabilă la solvent şi la ionii sării, dar nu la polianion. Un astfel de aranjament există practic în sistemele vii, unde osmoza este una din operaţiile importante ale celulei. Prezenţa sării afectează presiunea osmotică

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru că anionii şi cationii nu pot migra prin membrană într-o măsură arbitrară. Cu excepţia unor mici necompensări de sarcină în apropierea membranei, care conduc la potenţiale transmembranare, trebuie păstrată neutralitatea electrică de ambele părţi ale membranei: dacă migrează un anion, trebuie să-l însoţească un cation.

Prezenţa unei concentraţii mari de adaos de sare de fiecare parte a membranei semipermeabile face ca diferenţa efectivă de concentraţie să se datoreze numai polianionului P de o parte a membranei, pentru că numărul de cationi furnizaţi de polimer este nesemnificativ în comparaţie cu numărul provenit din adaosul de sare. Deci, în astfel de condiţii se poate aştepta ca presiunea osmotică să fie dată de expresia:

$$\Pi = RT[P]$$

rezultat independent de valoarea lui ν. Prin urmare, dacă se măsoară presiunea osmotică în prezenţa unor concentraţii mari de sare, se poate obţine precis masa molară a polimerului.

JUSTIFICARE

Presupunem că $Na_\nu P$ este la o concentraţie molară [P] de o parte a membranei şi că se adaugă NaCl de fiecare parte. Pe partea stângă (L) există ionii $P^{\nu-}$, Na^+ şi Cl^-. Pe partea dreaptă (R) există ionii Na^+ şi Cl^-. Condiţia de echilibru este ca potenţialul chimic al NaCl să fie acelaşi de ambele părţi ale membranei şi deci are loc o difuzie a ionilor Na^+ şi Cl^- până când $\mu_L(NaCl) = \mu_R(NaCl)$. Această egalitate are loc când:

$$\mu^\theta(NaCl) + RT\ln a_L(Na^+) + RT\ln a_L(Cl^-) = \mu^\theta(NaCl) + RT\ln a_R(Na^+) + RT\ln a_R(Cl^-)$$

sau:

$$RT\ln a_L(Na^+)a_L(Cl^-) = RT\ln a_R(Na^+)a_R(Cl^-)$$

Dacă se neglijează coeficienţii de activitate, cele două expresii sunt egale când:

$$[Na^+]_L[Cl^-]_L = [Na^+]_R[Cl^-]_R$$

Întrucât ionii Na^+ provin atât de la polielectrolit, cât şi de la sarea conjugată, condiţiile pentru neutralitatea electrică a soluţiei sunt:

$$[Na^+]_L = [Cl^-]_L + \nu[P]$$

$$[Na^+]_R = [Cl^-]_R$$

Se pot combina acum aceste trei condiţii pentru a obţine expresiile pentru diferenţele de concentraţii ale ionilor ce trec prin membrană:

$$[Na^+]_L - [Na^+]_R = \frac{\nu[P][Na^+]_L}{[Na^+]_L + [Na^+]_R} = \frac{\nu[P][Na^+]_L}{2[Cl^-] + \nu[P]}$$

$$[Cl^-]_L - [Cl^-]_R = -\frac{\nu[P][Cl^-]_L}{[Cl^-]_L + [Cl^-]_R} = -\frac{\nu[P][Cl^-]_L}{2[Cl^-]}$$

unde $[Cl^-] = \frac{1}{2}([Cl^-]_L + [Cl^-]_R)$

Mărimea $[Cl^-]$ este concentraţia medie a ionilor Cl^- de pe fiecare parte a membranei.

BCU IASI / CENTRUL DE INFORMARE

În final se observă că presiunea osmotică depinde de diferenţa numerelor de particule de solut de fiecare parte a membranei. În acest caz, ecuaţia van't Hoff:

$$\Pi = RT[\text{Solut}]$$

devine:

$$\Pi = RT\{([P] + [Na^+]_L + [Cl^-]_L) - ([Na^+]_R + [Cl^-]_R)\} = RT[P](1 + B[P])$$

cu $$B = \frac{\nu^2[Cl^-]_R}{4[Cl^-]^2 + 2\nu[Cl^-][P]}$$

Când concentraţia de sare adăugată este atât de mare, încât $[Cl^-]_L$ şi $[Cl^-]_R$ sunt ambii mult mai mari decât [P], rezultă că $B[P] << 1$ şi această expresie se reduce la:

$$\Pi = RT[P]$$

aşa cum s-a arătat mai sus.

Un al doilea aspect provine de la efectul sării adăugate. De multe ori prezintă interes măsura în care ionii sunt legaţi de macromolecule, în special când o membrană (ca un perete celular) separă două regiuni. Ecuaţiile:

$$[Na^+]_L - [Na^+]_R = \frac{\nu[P][Na^+]_L}{2[Cl^-] + \nu[P]}$$

$$[Cl^-]_L - [Cl^-]_R = -\frac{\nu[P][Cl^-]_L}{2[Cl^-]} \qquad (7)$$

care au fost deduse în *Justificarea* precedentă arată că în compartimentul ce conţine polianionul, cationii vor fi preponderenţi faţă de anioni (pentru că diferenţa de concentraţii este pozitivă pentru Na^+ şi negativă pentru Cl^-) ca urmare a condiţiilor de echilibru şi de electroneutralitate. Distribuţia de echilibru a ionilor din două compartimente conectate printr-o membrană semipermeabilă, în unul din ele existând un polielectrolit, se numeşte **echilibru Donnan.**

Exemplul 23.3. *Analiza unui echilibru Donnan*

Două volume egale de NaCl (aq) 0,200 M sunt separate printr-o membrană. O macromoleculă cu masa molară 55 kg mol^{-1}, care nu poate trece prin membrană, se adaugă sub formă de sare de sodiu Na_6P într-o concentraţie de 50 g L^{-1} în compartimentul din stânga. Care sunt concentraţiile de echilibru ale Na^+ şi Cl^- în fiecare compartiment?

Metoda. Folosim ec. 7 pentru a calcula diferenţele de concentraţie, iar suma lor este:

$$[Na^+]_L + [Na^+]_R = [Cl^-]_L + [Cl^-]_R + \nu[P] = 2[Cl^-] + \nu[P]$$

Apoi se foloseşte $[Cl^-] = 0{,}200$ mol L^{-1}.

Rezolvare. Întrucât $[P] = 9{,}1\times10^{-4}$ mol L^{-1}, ec. 7 dă:

$$[Na^+]_L - [Na^+]_R = \frac{6\times(9{,}1\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1})\times[Na^+]_L}{2\times(0{,}200\ \text{mol L}^{-1}) + 6\times(9{,}1\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1})}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$[Na^+]_L + [Na^+]_R = 2 \times (0{,}200\ \text{mol L}^{-1} + 6 \times (9{,}1 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}) = 0{,}405\ \text{mol L}^{-1}$$

Rezolvând aceste ecuaţii se obţine:

$$[Na^+]_L = 0{,}204\ \text{mol L}^{-1} \qquad [Na^+]_R = 0{,}201\ \text{mol L}^{-1}$$

Atunci:

$$[Cl^-]_R = [Na^+]_R = 0{,}201\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Cl^-]_L = [Na^+]_L - 6[P] = 0{,}199\ \text{mol L}^{-1}$$

Comentariu. Se constată că Na^+ se acumulează ceva mai mult în compartimentul care conţine macromolecula.

Exerciţiul E23.3. Să se repete calculul pentru NaCl(aq) 0,300 M, un polielectrolit $Na_{10}P$ de masă molară 33 kg mol^{-1}, la o concentraţie masică de 50,0 g L^{-1}.

[Na^+: 0,311 mol L^{-1}; 0,304 mol L^{-1}]

23.3. Sedimentarea

Într-un câmp gravitaţional, particulele grele se depun la baza unei coloane de soluţie prin procesul numit **sedimentare**. Viteza de sedimentare depinde de intensitatea câmpului, precum şi de masa şi forma particulelor. Moleculele sferice (şi, în general, moleculele compacte) sedimentează mai repede decât moleculele lungi, ca un baston. De exemplu, elicele de ADN sedimentează mult mai repede când sunt denaturate într-un ghem dezordonat şi astfel viteza de sedimentare poate fi folosită în studiul denaturării. Când proba este la echilibru, particulele sunt dispersate pe un domeniu de înălţimi, conform distribuţiei Boltzmann (întrucât câmpul gravitaţional este în competiţie cu efectul de agitare al mişcării termice). Răspândirea pe înălţime depinde de masele moleculelor şi deci distribuţia de echilibru este un alt mod de determinare a masei molare.

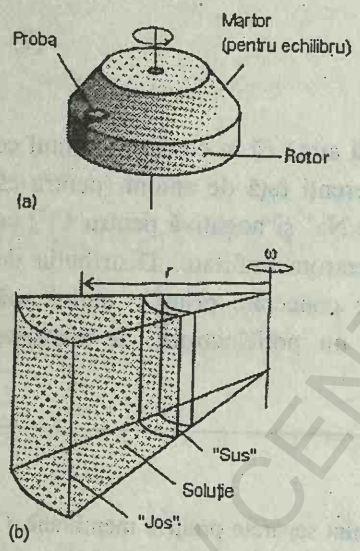


Fig. 23.4. (a) Un cap de ultracentifugă. Proba de pe o parte este contrabalansată de un martor diametral opus. (b) Detaliu din cavitatea probei: suprafaţa de "sus" este suprafaţa interioară, iar forţa centrifugă produce sedimentarea spre suprafaţa exterioară; o particulă de rază r este supusă unei forţe cu mărimea $mr\omega^2$.

Sedimentarea este, în mod normal, foarte lentă, dar ea poate fi accelerată prin înlocuirea câmpului gravitaţional cu un câmp centrifugal. Acest proces poate fi realizat într-o **ultracentifugă**, care, în esenţă, este un cilindru ce se poate roti cu viteză mare în jurul axei sale, cu o probă într-o celulă în apropierea periferiei (Fig. 23.4). Ultracentrifugile moderne pot produce acceleraţii echivalente cu de cca. 10^5 ori gravitaţia ("10^5 g"). Iniţial proba este uniformă, dar frontiera de "sus" (cea mai interioară) a solutului se deplasează spre exterior pe măsură ce se produce sedimentarea. Viteza cu care se deplasează suprafaţa de separare poate fi monitorizată folosind efectul concentraţiei asupra indicelui de refracţie al probei. Întrucât există o variaţie bruscă a indicelui de refracţie între soluţie şi solventul care rămâne în urma coborârii solutului, proba se comportă ca o prismă şi deviază lumina care trece prin ea. **Sistemul optic Schlieren** (folosit şi pentru studii de aerodinamică în tunele cu vânt sau tuburi de şoc) converteşte gradientul indicelui de refracţie într-o diferenţă de intensitate (Fig. 23.5). În **tehnica interferenţei**, profilul de concentraţie este monitorizat prin efectul indicelui

de refracţie asupra interferenţei a două fascicule de lumină, unul trecând prin probă şi altul printr-un martor (Fig. 23.6).

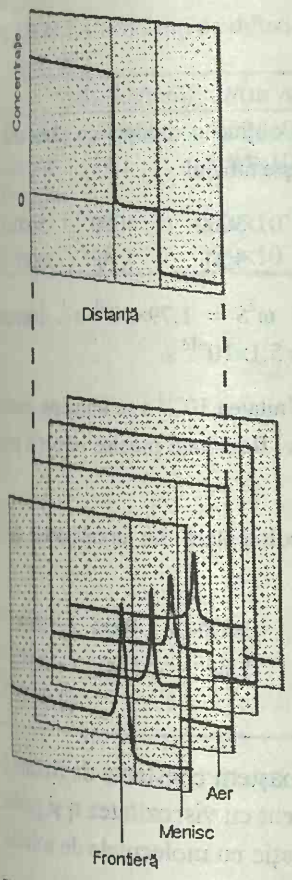


Fig. 23.5. O fotografie Schlieren indică regiunile în care se modifică indicele de refracţie. Acest set de diagrame, corespunzând la diferiţi timpi, indică sedimentarea solutului; una din ele a fost interpretată prin profilul de concentraţie al solutului din celulă.

Viteza de sedimentare

O particulă de solut de masă m are o masă efectivă $m_{ef} = bm$, datorită suspendării în mediu, cu:

$$b = 1 - \rho\upsilon_s \tag{8}$$

unde ρ este densitatea soluţiei, υ_s este volumul specific al solutului (volumul său pe unitatea de masă), iar $\rho m\upsilon_s$ este masa solventului dezlocuit de solut. (Mai precis, υ_s este un volum specific parţial, în sensul descris în §7.1). Particulele de solut la o distanţă r de axa de rotaţie şi o viteză unghiulară ω sunt supuse unei forţe centrifuge de mărime $m_{ef}r\omega^2$. Acceleraţia spre exterior este compensată de o forţă de frecare proporţională cu viteza s a particulelor prin mediu. Această forţă este fs, unde f este **coeficientul de frecare**. Prin urmare, particulele adoptă o **viteză de cădere**, o viteză staţionară în mediu, care se găseşte egalând cele două forţe $m_{ef}r\omega^2$ şi fs. Forţele sunt egale când:

$$s = \frac{m_{ef}r\omega^2}{f} = \frac{bmr\omega^2}{f}$$

Viteza de cădere depinde de viteza unghiulară şi de rază şi ne vom concentra atenţia asupra **constantei de sedimentare** S, definită astfel:

$$S = \frac{s}{r\omega^2} \tag{9a}$$

Apoi, pentru că masa medie a unei molecule individuale este legată de masa molară medie $\overline{M}_n$ prin $m = \overline{M}_n/N_A$, atunci:

$$S = \frac{b\overline{M}_n}{fN_A} \tag{9b}$$

Exemplul 23.4. *Determinarea unei constante de sedimentare*

S-a măsurat sedimentarea albuminei serice bovină (BSA) la 25°C. Raza iniţială a suprafeţei solutului a fost de 5,50 cm şi în timpul centrifugării cu 56850 rpm variază astfel:

t/s	0	500	1000	2000	3000	4000	5000
r/cm	5,50	5,55	5,60	5,70	5,80	5,91	6,01

Să se calculeze coeficientul de sedimentare.

Metoda. Ecuaţia 9a poate fi interpretată ca o ecuaţie diferenţială pentru $s = dr/dt$ în funcţie de r, şi deci trebuie integrată pentru a obţine o formulă a lui r în funcţie de t. Expresia integrată a lui r în funcţie de t sugerează modul de reprezentare a datelor pentru a obţine constanta de sedimentare.

Rezolvare. Ecuaţia 9a poate fi scrisă astfel:

$$\frac{dr}{dt} = r\omega^2 S$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

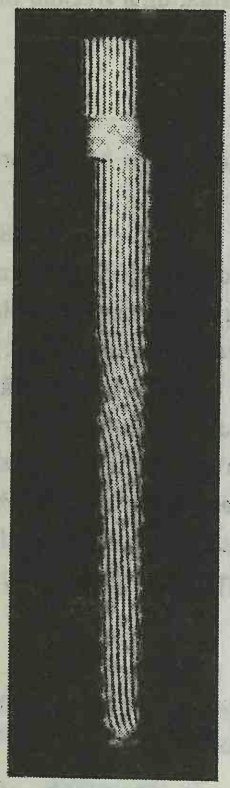


Fig. 23.6. O fotografie de interferenţă arată tot profilul concentraţiei, dar într-o manieră diferită. Au fost marcate regiunile de aer, solvent şi soluţie. (Realizat de Profesor D. Freifelder, din *Physical biochemistry*, W.H. Freeman & C. (1982).)

Tabel 23.1. Coeficienţi de frecare şi geometrie moleculară†

a/b	Alungit	Turtit
2	1,04	1,04
4	1,18	1.17
6	1,31	1,28
8	1,43	1,37
10	1,54	1,46

† Cifrele sunt rapoarte f/f_0 unde $f_0 = 6\pi\eta c$, cu $c = (ab^2)^{1/3}$ pentru elipsoizi alungiţi şi $c = (a^2b)^{1/3}$ pentru elipsoizi turtiţi; $2a$ este axa mare, iar $2b$ este axa mică.

Această ecuaţie se integrează la:

$$\ln\frac{r}{r_0} = \omega^2 St$$

Rezultă că reprezentând $\ln(r/r_0)$ în funcţie de t se obţine o dreaptă cu panta $\omega^2 S$. Folosind $\omega = 2\pi\nu$, unde ν este în cicli/s, se construieşte tabelul:

t/s	0	500	1000	2000	3000	4000	5000
$100\ln(r/r_0)$	0	0,900	1,80	3,57	5,31	7,19	8,87

Graficul dreptei are panta $1{,}79\times10^{-5}$ şi deci $\omega^2 S = 1{,}79\times10^{-5}$ s^{-1}. Întrucât $\omega = 2\pi\times(56850/60)$ s^{-1} $= 5{,}96\times10^{3}$ s^{-1}, rezultă că $S = 5{,}1\times10^{-13}$ s.

Comentariu. Vom dezvolta acest rezultat mai jos. Unitatea 10^{-13} s se numeşte uneori "svedberg" şi se notează Sv; în acest caz, $S = 5{,}1$ Sv. Rezultate precise se obţin prin extrapolare la concentraţia zero.

Exerciţiul E23.4. Să se calculeze constanta de sedimentare din următoarele date (celelalte condiţii fiind aceleaşi ca mai sus):

t/s	0	500	1000	2000	3000	4000	5000
r/cm	5,65	5,68	5,71	5,77	5,84	5,90	5,97

[3,08 Sv]

Pentru a merge mai departe trebuie să cunoaştem constanta de frecare f. Pentru o particulă sferică de rază a, într-un solvent cu viscozitatea η şi pentru moleculele de solut care nu sunt mici în comparaţie cu moleculele de solvent, f este dat de **relaţia lui Stokes**:

$$f = 6\pi a\eta \tag{10}$$

Deci, pentru molecule sferice:

$$S = \frac{b\overline{M}_n}{6\pi a\eta N_A} \tag{11}$$

iar S poate fi folosit fie pentru determinarea lui $\overline{M}_n$, fie a lui a. Dacă moleculele nu sunt sferice, se folosesc valorile corespunzătoare ale lui f date în tabelul 23.1. Ca întotdeauna când se lucrează cu macromolecule, trebuie făcute măsurători la o serie de concentraţii şi se extrapolează apoi la concentraţia zero pentru a evita complicaţiile care provin din interferenţa dintre moleculele voluminoase.

În acest stadiu, s-ar părea că trebuie să cunoaştem raza moleculară a (şi în general coeficientul de frecare f) pentru a obţine masa molară din valoarea lui S. Această cerinţă poate fi însă evitată, folosind **relaţia Stokes-Einstein** dintre f şi **coeficientul de difuzie** D:

$$f = \frac{kT}{D} \tag{12}$$

Coeficientul de difuzie este o măsură a vitezei cu care moleculele se răspândesc sub acţiunea unui gradient de concentraţie. (El este tratat în detaliu în §24.10 şi 24.11). Acesta se poate măsura prin observarea vitezei cu care se deplasează limita de concentraţie sau viteza cu care o soluţie mai

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

concentrată difuzează într-una mai puţin concentrată. Câteva valori tipice se dau în tabelul 23.2. Coeficientul de difuzie poate fi măsurat şi folosind difuzia luminii, cum se va arăta mai departe. Atunci, din ec. 9b şi 12 rezultă că:

$$\overline{M}_n = \frac{SRT}{bD} \qquad (13)$$

Acest rezultat este independent de forma moleculelor de solut. Rezultă că putem găsi masa molară combinând măsurători de viteză de sedimentare şi viteză de difuzie (pentru S şi D, respectiv).

Tabel 23.2. Coeficienţi de difuzie în apă la 20°C

	M/(kg/mol)	D/(m^2/s)
Zaharoză	0,342	$4{,}59\times10^{-10}$
Lisozimă	14,1	$1{,}04\times10^{-10}$
Hemoglobină	68	$6{,}9\times10^{-11}$
Colagen	345	$6{,}9\times10^{-12}$

Exemplul 23.5. *Interpretarea unui experiment de sedimentare*

Să se folosească rezultatul din exemplul 23.4, combinat cu datele de mai jos pentru a calcula masa molară a BSA. Să se evalueze raportul axelor sale, considerând că este un elipsoid alungit. Se ia $D = 6{,}97\times10^{-11}$ m^{2}s^{-1}, $\rho = 1{,}0024$ g cm^{-3}, $\upsilon_s = 0{,}734$ cm^3 g^{-1}, $\eta/10^{-3} = 0{,}890$ kg m^{-1}s^{-1} şi temperatura de 25°C.

Metoda. Mai întâi se foloseşte ec. 13 (cu $b = 1 - \rho\upsilon_s$) pentru a găsi $\overline{M}_n$. Pentru a găsi apoi raportul axelor, trebuie să se stabilească f/f_0 şi să se folosească tabelul 23.1; f este dat de ec. 12. Mărimea $f_0 = 6\pi c\eta$ se bazează pe ipoteza că molecula este o sferă de rază c; această rază se obţine din υ_s, folosind $\upsilon = (4\pi/3)c^3$, cu υ legat de υ_S prin $\upsilon = \upsilon_S \overline{M}_n / N_A$.

Rezolvare. Substituind datele în ec. 13 cu $b = 1 - \rho\upsilon_s$ se obţine $\overline{M}_n = 69$ kg mol^{-1}. Apoi, folosind $f = kT/D = 5{,}91\times10^{-11}$ kg s^{-1} se obţine:

$$\upsilon = \upsilon_s \times \frac{\overline{M}_n}{N_A} = 0{,}734\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1} \times \frac{69\times10^3\ \text{g mol}^{-1}}{6{,}022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 8{,}4\times10^{-20}\ \text{cm}^3$$

sau $8{,}4\times10^{-26}$ m^3.

$$c = \left(\frac{3\upsilon}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = 2{,}7\times10^{-9}\ \text{m}$$

$$f_0 = 6\pi c\eta = 4{,}5\times10^{-11}\ \text{kg s}^{-1}$$

Prin urmare $f/f_0 = 1/3$. Din tabelul 23.1 se arată că acest raport corespunde la un raport de axe egal cu 6.

Comentariu. Elipsoidul este ca un mic trabuc, de şase ori mai lung decât lăţimea sa. Extrapolarea la concentraţie zero dă un raport de axe egal cu 4,4.

Exerciţiul E23.5. Să se folosească rezultatul din exerciţiul E23.4 pentru a găsi masa molară şi raportul de axe la acea macromoleculă. Se folosesc şi următoarele date suplimentare: $D = 5{,}89\times10^{-11}$ m^{2}s^{-1}, $\rho = 1{,}0024$ g cm^{-3}, $\upsilon_s = 0{,}728$ cm^{3}g^{-1}, $\eta = 0{,}890\times10^{-3}$ kg m^{-1}s^{-1} şi aceeaşi temperatură.

[48 kg mol^{-1}, $f/f_0 = 1{,}7$, corespunzând unui raport de axe mai mare de 10]

Echilibre de sedimentare

Dificultatea folosirii vitezelor de sedimentare pentru măsurarea maselor molare constă în impreciziile inerente determinării coeficienţilor de difuzie,

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

precum şi estomparea limitei de separare prin curenţi de convecţie. Această problemă poate fi evitată lăsând sistemul să atingă echilibrul, pentru că atunci proprietatea de transport D nu mai este relevantă.

Întrucât numărul de molecule de solut cu o energie potenţială dată E este proporţional cu $e^{-E/kT}$, se poate folosi raportul concentraţiilor la diferite înălţimi (sau raze dintr-o centrifugă) pentru a determina masele lor. Energia cinetică a unei molecule de masă m_{cf} provenită din circulaţia sa în jurul axei centrifuge este:

$$E = \tfrac{1}{2} m_{cf} r^2 \omega^2$$

când se deplasează într-un cerc de rază r, cu viteza unghiulară ω. Prin urmare, raportul concentraţiilor la razele r_1 şi r_2 este:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_2/kT}} = e^{-bm\omega^2(r_2^2 - r_1^2)/2kT}$$

şi deci:

$$\overline{M}_w = \frac{2RT}{(r_2^2 - r_1^2)b\omega^2} \ln \frac{c_2}{c_1} \qquad (14)$$

Analiza detaliată a acestei expresii arată că prin această metodă se obţine masa molară medie gravimetrică; o altă tratare a datelor conduce la masa molară medie Z. În această metodă centrifuga funcţionează mai lent decât în metoda cu viteza de sedimentare pentru a evita presarea solutului într-un film subţire pe fundul celulei. La aceste viteze mai mici sunt necesare câteva zile pentru atingerea echilibrului.

Electroforeza

Multe macromolecule sunt încărcate si se deplasează într-un câmp electric: această mişcare se numeşte **electroforeză**. În **electroforeza cu gel** migrarea are loc printr-un gel transversal de poliacrilamidă. Mobilităţile macromoleculelor depind de masa şi forma lor şi se atinge o viteză de migrare constantă când forţa motrice $ez\mathscr{E}$ (unde z este sarcina şi $\mathscr{E}$ intensitatea câmpului) este egalată de forţa de încetinire viscoasă fs.

O cale pentru a evita problema cunoaşterii formei hidrodinamice şi a sarcinii moleculelor este denaturarea lor în mod controlat. În această privinţă dodecil sulfatul de sodiu s-a găsit a fi deosebit de util. El denaturează proteinele în lamele, formând cu ele un complex, astfel că toate proteinele, indiferent de forma lor iniţială, sunt aduse la o formă de baston. Mai mult, s-a găsit că majoritatea proteinelor leagă o cantitate constantă de anion pe unitatea de masă şi deci sarcina pe o moleculă de proteină este bine reglată. Masa molară a proteinei se determină prin compararea mobilităţii ei din forma complexată ca un baston cu probele standard.

Sarcina pe o proteină depinde de pH şi deci viteza de migrare variază cu pH-ul. Această dificultate aparentă poate fi folosită pentru a deosebi proteinele. De exemplu, la un pH dat, viteza de migrare a hemoglobinei la bolnavii de anemie pernicioasă este diferită de aceea a unei probe luate de la oamenii normali. Această diferenţă este o indicaţie că există sarcini diferite

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pe molecula proteinei, ceea ce se atribuie prezenţei unui rest de aminoacid diferit în lanţul polipeptidic.

Cromatografia cu permeaţie de gel

Toate metodele prezentate până acum au o serie de neajunsuri, incluzând timpul necesar pentru obţinerea datelor şi de multe ori interpretarea greoaie a acestor date. Multe din aceste dificultăţi se înlătură cu o metodă care foloseşte straturi de material polimeric poros, cu diametrul de cca. 0,1 mm, care reţin selectiv moleculele, după dimensiunea lor. În tehnica **cromatografiei cu permeaţie de gel** (GPC), care în prezent este metoda cea mai larg folosită pentru determinarea masei molare a polimerilor, o soluţie a probei de polimer se filtrează printr-o coloană. Moleculele mici, care pot pătrunde în structura poroasă a gelului, necesită un **timp de eluare** îndelungat (timpul necesar pentru a trece printr-o coloană de o lungime dată), în timp ce moleculele mari, care nu sunt reţinute, trec rapid. Masa molară medie a unei macromolecule poate fi determinată, prin urmare, prin observarea timpului său de eluare dintr-o coloană calibrată faţă de probele standard.

Domeniul de mase molare care poate fi determinat prin GPC poate fi modificat prin alegerea coloanelor confecţionate din polimeri cu grade diferite de reticulare şi din materiale diferite. Timpul de eluare are o dependenţă de formă destul de complicată şi metoda se aplică cel mai bine dacă moleculele sunt sferice. Pentru investigarea polimerilor nepolari în solvenţi nepolari se folosesc geluri de polistiren, iar pentru sistemele mai polare se folosesc geluri de sticlă poroasă. Întrucât eluarea se realizează sub presiune, determinările de masă molară se efectuează în câteva minute, spre deosebire de timpul mare necesar în tehnicile clasice. În plus, sunt necesare doar câteva miligrame de substanţă pentru măsurători de mare precizie.

23.4. Viscozitatea

Prezenţa unui solut macromolecular creşte viscozitatea soluţiei. Efectul este mare chiar la concentraţii mici, pentru că moleculele mari afectează curgerea fluidului pe un domeniu larg. La concentraţii mici viscozitatea soluţiei η este legată de viscozitatea solventului pur, η^*, prin relaţia:

$$\eta = \eta^*(1 + [\eta]c + \ldots) \qquad (15)$$

Viscozitatea intrinsecă $[\eta]$ este similară unui coeficient virial (şi are dimensiunile 1/concentraţie). Din ec. 15 rezultă că:

$$[\eta] = \lim_{c \to \infty} \left(\frac{\eta / \eta^* - 1}{c} \right) \qquad (16)$$

Viscozitatea se măsoară în mai multe feluri. În **viscozimetrul Ostwald**, prezentat în Fig. 23.7, se măsoară timpul de scurgere a soluţiei prin capilar şi se compară cu o probă standard. Metoda este adecvată pentru determinarea lui $[\eta]$ pentru că raportul viscozităţilor soluţiei şi a solventului pur este

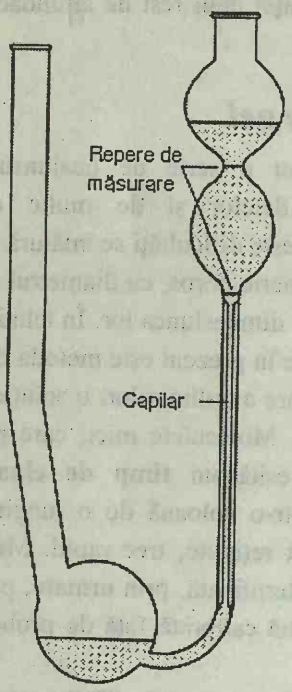


Fig. 23.7. Viscozimetrul Ostwald. Viscozitatea se măsoară prin notarea timpului de scurgere a lichidului între două repere.

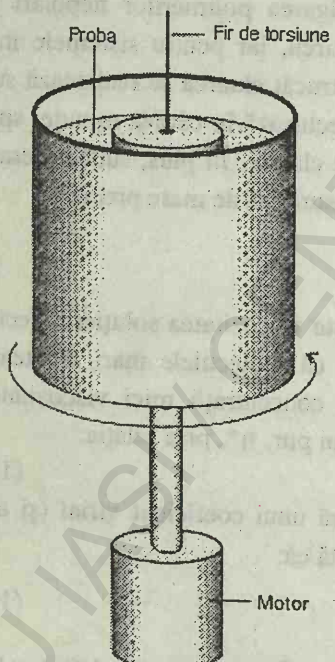


Fig. 23.8. Viscozimetru cu tambur rotitor. Când se roteşte cilindrul exterior se observă răsucirea tamburului interior.

proporţional cu timpii de scurgere t şi t^*, după efectuarea corecţiei pentru diferite densităţi ρ şi ρ^*:

$$\frac{\eta}{\eta^*} = \frac{t}{t^*} \times \frac{\rho}{\rho^*}$$

(În practică, cele două densităţi sunt foarte rar semnificativ diferite). Acest raport poate fi folosit direct în ec. 16.

Se folosesc de asemenea şi viscozimetre sub formă de cilindri rotitori (Fig. 23.8) şi se măsoară torsiunea cilindrului interior în timp ce se roteşte cilindrul exterior. Astfel de **viscozimetre cu tambur rotitor** au avantajul faţă de cele de tip Ostwald că gradientul de forfecare între cilindri este mai simplu decât în capilar şi efectele pe care le vom descrie în continuare pot fi studiate mai uşor.

Există multe complicaţii în interpretarea măsurătorilor de viscozitate. Multe (dar nu toate) din lucrări se bazează pe observaţii empirice, iar determinarea masei molare se bazează de obicei pe comparaţii cu probe standard aproape monodisperse. Se observă unele regularităţi care ajută la determinare. De exemplu, s-a găsit că soluţiile θ de macromolecule verifică frecvent expresia:

$$[\eta] = K\overline{M}_v^a \qquad (17)$$

Tabel 23.3. Viscozitatea intrinsecă

Macromolecula	Solvent	θ/°C	$K/(\mathrm{cm^3 g^{-1}})$	a
Polistiren	Benzen	25	$9{,}5\times10^{-3}$	0,74
Poliizobutilenă	Benzen	23	$8{,}3\times10^{-2}$	0,50
Diferite proteine	Clorhidrat de guanidină $+HSCH_2CH_2OH$		$7{,}2\times10^{-3}$	0,66

unde K şi a sunt constante care depind de solvent şi de tipul de macromoleculă (tabel 23.3); în această expresie apare şi masa molară medie viscozimetrică. De exemplu, soluţiile de poli(γ-benzil-L-glutamat) în forma lor de baston au o viscozitate de patru ori mai mai mare decât când sunt denaturate şi bastoanele trec în gheme dezordonate. Invers, soluţiile de ribonuclează naturală sunt mai puţin viscoase decât forma denaturată: această observaţie sugerează că proteina naturală este mai compactă decât când este denaturată.

Exemplul 23.6. *Folosirea viscozităţii intrinseci pentru determinarea masei molare*

Viscozităţile unei serii de soluţii de polistiren în toluen s-au măsurat la 25°C şi s-au obţinut următoarele rezultate:

$c/(\mathrm{g\,L^{-1}})$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\eta/(10^{-4}\,\mathrm{kg\,m^{-1}s^{-1}})$	5,58	6,15	7,74	6,35	7,98	8,64

Să se calculeze viscozitatea intrinsecă şi să se evalueze masa molară a polimerului, folosind ec. 17 cu $K = 3{,}8\times10^{-5}\ \mathrm{L\,g^{-1}}$ şi $a = 0{,}63$.

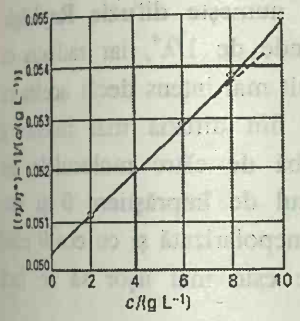


Fig. 23.9. Diagrama folosită pentru determinarea viscozității intrinseci, luată din ordonata la $c = 0$; vezi exemplul 23.6.

Metoda. Viscozitatea intrinsecă este definită în ec. 16; prin urmare, prin raportare la seria de date se reprezintă graficul şi se extrapolează la $c = 0$.

Rezolvare. Construim următorul tabel:

$c/(\text{g L}^{-1})$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
η/η^*	1	1,102	1,208	1,317	1,430	1,549
$100[(\eta/\eta^*)-1]/(c/\text{g L}^{-1})$		5,11	5,20	5,28	5,38	5,49

Punctele sunt reprezentate în Fig. 23.9. Extrapolarea la $c = 0$ dă ordonata la origine de 0,0504 şi deci $[\eta] = 0{,}0504\ \text{L g}^{-1}$. Atunci:

$$\overline{M}_v = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{1/a} = 90\times10^3\ \text{g mol}^{-1}$$

Comentariu. Când $\eta \approx \eta^*$

$$\ln\frac{\eta}{\eta^*} = \ln\left(1+\frac{\eta-\eta^*}{\eta^*}\right) \approx \frac{\eta-\eta^*}{\eta^*} = \frac{\eta}{\eta^*}-1$$

Această relaţie este exactă la limită, când η coincide cu η^*, ceea ce este adevărat când $c = 0$. Deci, $[\eta]$ poate fi definit şi ca limită de $(1/c)\ln(\eta/\eta^*)$ când $c \to 0$. Ordonata la origine se identifică mai precis prin reprezentarea ambelor funcţii.

Exerciţiul E 23.6. Să se evalueze masa molară medie viscozimetrică folosind a doua metodă grafică. [90 kg mol^{-1}]

Una din complicaţiile care apar în măsurătorile de viscozitate este că în unele cazuri se constată că fluidul este nenewtonian, în sensul că viscozitatea variază cu creşterea vitezei de curgere. O scădere a viscozităţii cu creşterea vitezei de curgere indică prezenţa moleculelor lungi sub formă de baston, care sunt orientate şi deci alunecă mai liber unele peste altele. În unele cazuri, ceva mai rare, tensiunile care apar la curgere sunt atât de mari, încât moleculele se rup, cu consecinţele care rezultă pentru viscozitate.

23.5. Difuzia luminii

Dacă pe un obiect cade o radiaţie electromagnetică, aceasta face să oscileze distribuţia electronică şi să conducă astfel la radiaţie. Dacă mediul este perfect omogen (de exemplu, un cristal perfect sau un ansamblu dezordonat de molecule, care este omogen la scara de lungimi de undă a radiaţiei, ca o probă de apă), toate undele secundare interferă distructiv, cu excepţia direcţiei de propagare iniţiale. Prin urmare, observatorul vede fasciculul numai când priveşte spre sursă, în lungul direcţiei iniţiale. Dacă mediul este neomogen (un cristal imperfect sau o soluţie conţinând corpuri străine, ca macromoleculele într-un solvent sau fumul din aer), radiaţia se împrăştie şi în alte direcţii. Un exemplu obişnuit este lumina difuzată de firele de praf într-o rază de soare (şi în fotografiile reclamelor de fascicule laser).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Difuzia luminii de către particule cu diametre mult mai mici decât lungimea de undă a radiaţiei incidente se numeşte **difuzie Rayleigh**. Intensitatea radiaţiei difuzate Rayleigh depinde de $1/\lambda^4$, iar radiaţia cu lungime de undă mai scurtă este difuzată mult mai intens decât acelea cu unde mai lungi. Albastrul cerului provine din difuzia mai intensă a componentei albastre din lumina solară albă de către moleculele din atmosferă. Intensitatea depinde şi de unghiul de împrăştiere θ şi este proporţională cu $1 + \cos^2\theta$ când lumina este nepolarizată şi cu $\cos^2\theta$ când lumina este polarizată (Fig. 23.10). Practic este mai uşor să se facă observaţiile nu în sensul direct.

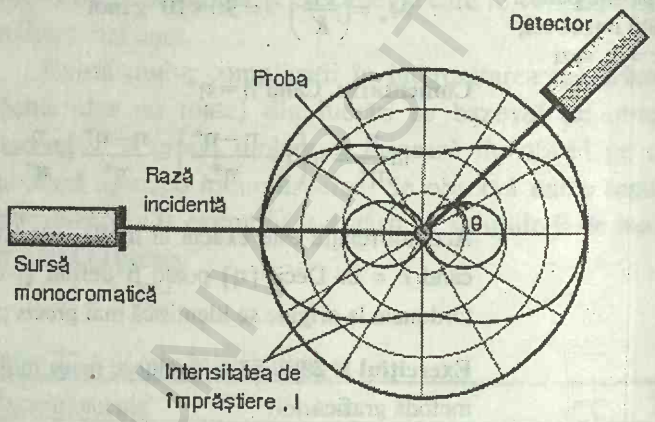


Fig. 23.10. Difuzia Rayleigh de la o probă de particule punctiforme urmează o dependenţă $1 + \cos^2\theta$ (conturul exterior al curbei polare) când se foloseşte lumină nepolarizată şi o dependenţă $\cos^2\theta$ (conturul interior) când se foloseşte lumina plan polarizată (de ex. când sursa este un laser).

Intensitatea depinde şi de tăria interacţiunii luminii cu moleculele, interacţiunea fiind mare când polarizabilitatea lor este mare.

Combinând aceste observaţii într-o tratare cantitativă, rezultă că intensitatea de difuzie I la unghiul θ este:

$$I = AI_0 \overline{M}_w\, g[\mathrm{P}] \qquad g = \begin{cases} 1+\cos^2\theta \text{ pentru lumină nepolarizată} \\ \cos^2\theta \text{ pentru lumină polarizată} \end{cases} \tag{18}$$

În această expresie, I_0 este intensitatea incidentă, [P] este concentraţia molară a solutului, $\overline{M}_w$ masa molară medie gravimetrică, iar A este o constantă care depinde de indicele de refracţie al soluţiei, lungimea de undă şi de distanţa dintre detector şi probă. Ecuaţia 18 este un rezultat "ideal" în sensul că neglijează complicaţiile provenite din interacţiunile dintre particulele de solut şi într-un experiment este important să se extrapoleze la concentraţie zero.

Turbiditatea

Pentru că un solvent difuzează lumina faţă de direcţia incidentă, intensitatea luminii transmise este redusă. Intensitatea în sensul direct este dată de o lege tip Beer-Lambert (§16.2): dacă intensitatea fasciculului incident este I_0, atunci intensitatea care rămâne după trecerea printr-o soluţie de lungime l este:

$$I = I_0 e^{-\tau l} \tag{19}$$

unde τ este **turbiditatea.**

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru macromolecule cu dimensiuni moderate, turbiditatea este legată de concentraţia masică c prin:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_w}(1+2Bc+...), \quad \text{unde} \quad H \propto \frac{dn}{dc}$$

iar n este indicele de refracţie al soluţiei. Prin urmare, reprezentând Hc/τ în funcţie de c, ordonata la origine dă masa molară medie gravimetrică. Ordine de mărime tipice pentru τ sunt 10^{-5} cm^{-1} pentru lichide transparente pure, 10^{-3} cm^{-1} pentru polimeri cu concentraţia de 1% şi 10 cm^{-1} pentru lapte. Pentru prima dintre aceste valori, proba ar trebui să fie de 1 km lungime înainte ca intensitatea să scadă la 1/e din valoarea sa iniţială doar ca rezultat al difuziei (de fapt predomină absorbţia). Ultima valoare, interpretată global, semnifică faptul că putem vedea cca 1 mm printr-o sticlă de lapte.

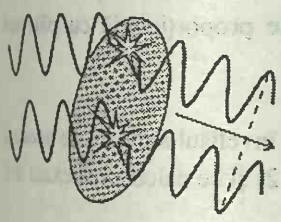


Fig. 23.11. Când lumina se împrăştie din regiuni diferite ale aceleiaşi molecule, undele emergente interferă şi modifică distribuţia intensităţii de difuzie Rayleigh. Modificarea poate fi interpretată prin forma macromoleculelor.

Difuzia de către particule mari

Când lungimea de undă a radiaţiei incidente este comparabilă cu dimensiunile particulelor, poate avea difuzie din diferite poziţii ale aceleiaşi molecule (Fig. 23.11) şi este importantă interferenţa dintre diferite raze[3]. Ca urmare, intensitatea de difuzie este distorsionată de forma caracteristică a particulelor mici, adică difuzia Rayleigh a luminii din ec. 18. O măsură a distorsiunii este raportul:

$$P = \frac{I_{\text{observată}}}{I_{\text{Rayleigh}}}$$

măsurat la diferite unghiuri, unde I_{observat} este intensitatea observată la fiecare unghi, iar I_{Rayleigh} este intensitatea prevăzută pentru difuzia Rayleigh la acel unghi.

Dacă se consideră o moleculă compusă din i atomi situaţi la distanţa R_i de un punct convenabil, atunci are loc interferenţa dintre radiaţiile difuzate de fiecare pereche de atomi. Se calculează apoi difuzia de la toate perechile, luând contribuţiile de la toate orientările posibile ale fiecărei perechi de atomi din fiecare moleculă. Această descriere este foarte asemănătoare cu aceea folosită la difracţia de electroni (§21,10) şi este de aşteptat ca modelul intensităţilor să fie descris printr-o ecuaţie similară ecuaţiei Wierl. Aceasta este adevărat şi, dacă există N atomi în macromoleculă şi se presupune că toţi au aceeaşi putere de împrăştiere, atunci:

---

[3] Efectul explică culoarea norilor, care, deşi îi vedem prin lumina difuzată, sunt albi şi nu de culoare albastră ca cerul. Motivul este că moleculele de apă se grupează în picături de dimensiuni comparabile cu lungimea de undă a luminii şi o împrăştie cooperativ. Deşi lumina albastră se împrăştie mai puternic, mai multe molecule pot contribui cooperativ când lungimea de undă este mai mare (ca pentru lumina roşie), astfel că rezultatul net este o împrăştiere uniformă la toate lungimile de undă, pentru că lumina albă se împrăştie ca lumină albă. Această hârtie apare albă din acelaşi motiv. Fumul de ţigară este albastru înainte să fie inhalat, dar iese brun din cauza particulelor agregate în plămâni.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR

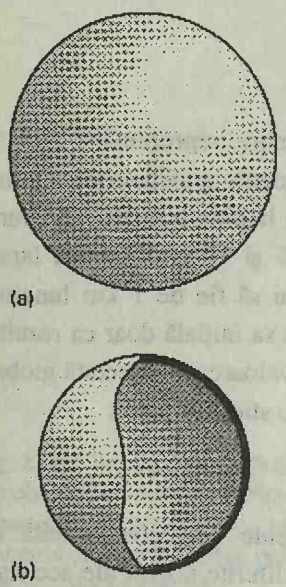


Fig. 23.12. (a) O moleculă sferică şi (b) o sferă goală care are aceleaşi caracteristici de rotaţie. Raza acesteia este raza de giraţie a moleculei. Raza de giraţie a unei sfere solide de rază R este 0,77 R.

$$P = \frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j \frac{\sin sR_{ij}}{sR_{ij}}, \qquad \text{unde} \qquad s = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{1}{2}\theta \tag{20}$$

(Comparaţi cu ec. 12.12). În această expresie, R_{ij} este distanţa dintre atomii i şi j, iar λ este lungimea de undă a radiaţiei incidente. Intensitatea observată este egală cu PI_{Rayleigh}, cu I_{Rayleigh} dată de ec. 18.

Difuzia de către particule mici

Când molecula este mult mai mică decât lungimea de undă a radiaţiei incidente, în sensul că $sR_{ij} << 1$ (de exemplu, dacă R = 5 nm şi λ = 500 nm, atunci toate valorile sR_{ij} sunt cca. 0,1), atunci se va arăta în *Justificarea* care urmează că devierea de la difuzia Rayleigh este proporţională cu pătratul razei de giraţie R_g a moleculei:

$$P - 1 \propto R_g^2$$

Raza de giraţie este raza unei sfere goale, cu învelişul subţire, de aceeaşi masă şi moment de inerţie ca molecula (Fig. 23.12) şi se calculează exact din expresia[4]:

$$R_g = \frac{1}{N}\left(\tfrac{1}{2}\sum_{i,j} R_{ij}^2\right)^{1/2} \tag{21}$$

JUSTIFICARE

Când $sR_{ij} << 1$, se poate folosi dezvoltarea $\sin x = x - \frac{1}{6}x^3 + \ldots$ şi se scrie:

$$\sin sR_{ij} = sR_{ij} - \tfrac{1}{6}(sR_{ij})^3 + \ldots$$

Rezultă atunci că:

$$P = \frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j\left\{1 - \frac{1}{6}(sR_{ij})^2 + \ldots\right\} = 1 - \frac{s^2}{6N^2}\sum_{i,j} R_{ij}^2 + \ldots$$

Suma peste pătratele distanţelor dă raza de giraţie a moleculei. Prin urmare:

$$P \approx 1 - \frac{1}{3}s^2R_g^2$$

care arată că $P - 1$ este proporţional cu R_g^2.

Întrucât devierea de la difuzia Rayleigh este determinată de R_g, o analiză a intensităţii de difuzie ar trebui să dea valoarea lui R_g pentru molecula din soluţie. La rândul ei, această mărime poate fi interpretată prin dimensiunea moleculei. De exemplu, o sferă solidă de rază R are $R_g = (3/5)^{1/2}R$, iar un baston subţire şi lung are $R_g = l/(2\sqrt{3})$. O dată în plus trebuie să accentuăm că analiza trebuie făcută pe date obţinute prin

[4] În problema 23.25 se arată că această definiţie este echivalentă cu alta şi mai uşor de sesizat în cazul unui lanţ de atomi identici: raza de giraţie este radical din distanţa pătratică medie a atomilor faţă de centrul de masă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel 23.4. Raze de giraţie

	M/(kg.mol)	R_g/nm
Albumină serică	66	2,98
Polistiren	$3,2\times10^3$	50†
ADN	4×10^3	117

† Într-un solvent slab

extrapolare la concentraţie zero. Câteva valori experimentale sunt trecute în tabelul 23.4.

Folosirea radiaţiei laser a condus la perfecţionări suplimentare în aplicarea şi interpretarea difuziei luminii. Cercetările se concentrează acum pe dependenţa de timp a poziţiilor atomilor şi orientarea macromoleculelor în soluţie. Proprietăţile pot fi studiate prin măsurarea deplasării de frecvenţă care are loc la difuzia luminii monocromatice pe o ţintă mobilă într-o metodă numită **difuzia dinamică a luminii**. În particular, difuzia luminii laser se poate folosi pentru determinarea directă a caracteristicilor difuzionale ale macromoleculelor şi constituie o metodă reproductibilă, directă şi rapidă pentru măsurarea coeficienţilor de difuzie, chiar pentru molecule puţin stabile.

CONFORMAŢIE ŞI CONFIGURAŢIE

Structura primară a unei macromolecule este o secvenţă de resturi moleculare mici, care alcătuiesc un lanţ (sau o reţea dacă există ramificare). În cazul unui polimer sintetic, practic toate resturile sunt identice şi este suficientă denumirea monomerului folosit în sinteză. Astfel, unitatea care se repetă în polietilenă este $-CH_2CH_2-$ şi structura primară a lanţului este specificată notându-l: $-(CH_2CH_2)_n-$.

Conceptul de structură primară încetează de a mai fi banal în cazul copolimerilor sintetici şi a macromoleculelor biologice, pentru că, în general, aceste substanţe sunt lanţuri formate din molecule diferite. Proteinele, de exemplu, sunt **polipeptide**, numele însemnând lanţuri formate dintr-o serie de aminoacizi diferiţi (cca. 20 există natural) legaţi prin **legături peptidice**, –CO–NH–. Determinarea structurii primare este atunci o problemă de mare complexitate de analiză chimică numită **secvenţare**. **Degradarea** unui polimer reprezintă distrugerea structurii sale primare, când lanţurile se rup în componente mai scurte.

Structura secundară a macromoleculelor se referă la o aranjare spaţială (adesea locală) bine definită de unităţi structurale de bază. Structura secundară a unei molecule izolate de polietilenă este o buclă dezordonată, în timp ce a unei proteine este o aranjare înalt organizată, determinată în cea mai mare parte de legături de hidrogen şi luând forma de elice sau lamele în diferite segmente ale moleculei. Pierderea structurii secundare se numeşte **denaturare**. Dacă sunt distruse legăturile de hidrogen dintr-o proteină (de exemplu, prin încălzire, ca atunci când fierbem un ou) structura se denaturează într-un ghem dezordonat.

Diferenţa dintre structura primară şi secundară este strâns legată de diferenţa dintre configuraţia şi conformaţia unui lanţ. Termenul de **configuraţie** se referă la trăsăturile structurale care pot fi modificate numai prin ruperea legăturilor chimice şi formarea altora noi. Astfel, lanţurile -A-B-C- şi -A-C-B- au configuraţii diferite. Termenul de **conformaţie** se referă la aranjamentul spaţial al diferitelor părţi ale unui lanţ şi o conformaţie

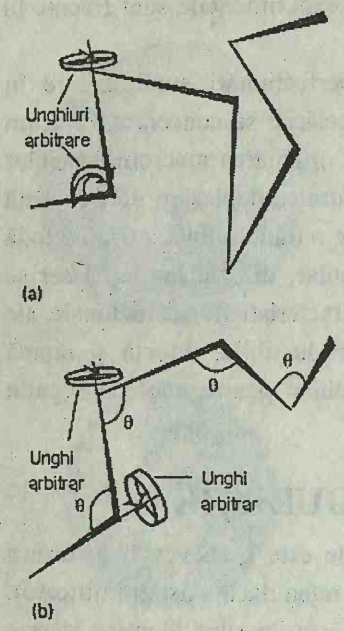


Fig. 23.13. (a) Un lanţ liber este ca un drum dezordonat tridimensional, fiecare etapă fiind într-o direcţie arbitrară, dar de aceeaşi lungime. (b) O descriere mai bună se obţine fixând unghiul (de exemplu la unghiul tetraedric) şi lăsând rotaţia liberă în jurul direcţiei unei legături.

se poate schimba în alta prin rotirea unei părţi a lanţului în jurul legăturii care o uneşte de altă parte a lanţului.

Termenul de **structură terţiară** se referă la structura tridimensională a întregii molecule. De exemplu, multe proteine au o structură secundară de elice, dar în unele proteine elicea este atât de îndoită şi deformată, încât molecula are o structură terţiară globulară. Termenul de **structură cuaternară** se referă la modul în care se formează unele molecule prin agregarea altora. Un exemplu renumit este hemoglobina: fiecare moleculă constă din patru subunităţi de două tipuri (lanţuri α şi β).

23.6. Gheme dezordonate

Într-o primă etapă în elucidarea diferitelor aspecte structurale considerăm conformaţia cea mai probabilă a unui lanţ de unităţi identice, care nu poate forma legături de hidrogen sau alt tip de legături specifice. Polietilena este un exemplu simplu, dar ideile generale se aplică şi proteinelor denaturate. Modelul cel mai simplu este un **lanţ liber legat**, în care orice legătură este liberă să facă orice unghi cu legătura precedentă (Fig. 23.13a); se presupune că resturile ocupă un volum zero, astfel că diferite părţi ale lanţului pot ocupa aceeaşi regiune în spaţiu. Evident că modelul este ultrasimplificat, pentru că, de fapt, o legătură este constrânsă la un con de unghiuri în jurul unei direcţii definite de vecina ei (Fig. 23.13b).

Un ghem dezordonat este conformaţia cea mai puţin structurată a unui lanţ polimer şi corespunde astfel la starea de entropie conformaţională maximă. Orice întindere a ghemului introduce ordine şi reduce entropia. Invers, formarea unui ghem dezordonat dintr-o formă mai extinsă este un proces spontan (atâta timp cât nu interferă contribuţia entalpiei). Elasticitatea unui elastomer perfect, adică un polimer flexibil în care energia internă este independentă de întindere, poate fi tratată în acest mod (vezi *Anexa* 15). Modelul ghemului dezordonat este util şi ca punct de plecare pentru evaluarea ordinelor de mărime ale proprietăţilor hidrodinamice (cum sunt vitezele de sedimentare) ale polimerilor şi proteinelor denaturate din soluţie.

Distribuţia radială

Un ghem dezordonat este o versiune a unui drum la întâmplare tridimensional (§24.13), în care fiecare legătură reprezintă o etapă luată într-o direcţie oarecare. Pentru scopul de faţă este suficient să ştim că probabilitatea de situare a capetelor lanţului în domeniul R şi $R + \mathrm{d}R$ este $f\mathrm{d}R$, unde:

$$f = 4\pi\left(\frac{a}{\pi^{\frac{1}{2}}}\right)R^2\mathrm{e}^{-a^2R^2}, \qquad \text{unde} \quad a = \left(\frac{3}{2Nl^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{22}$$

În această expresie, N este numărul de legături şi l este lungimea legăturii[5]. Ec. 22 arată că în unele gheme (proporţia fiind dată de valoarea lui f cu R

[5] Aici şi în rest s-a ţinut seama de faptul că lanţul nu poate fi mai lung de Nl. Deşi ec. 22 dă o probabilitate pentru $R > Nl$, valorile sunt atât de mici, încât erorile conform cărora R poate ajunge la infinit sunt neglijabile.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mare) capetele pot fi mult depărtate, în timp ce celelalte distanţe pot fi foarte mici. O altă interpretare este de a considera că fiecare ghem se schimbă continuu de la o conformaţie la alta; atunci $f\mathrm{d}R$ este probabilitatea ca la orice moment distanţa dintre capetele lanţului să fie între R şi $R + \mathrm{d}R$.

Măsurarea dimensiunilor

Există mai multe metode pentru măsurarea dimensiunii geometrice a unui ghem dezordonat. **Lungimea conturului** R_c este lungimea macromoleculei măsurată în lungul scheletului atomic (distanţa maximă a drumului dezordonat). Pentru un polimer cu N unităţi monomere de lungime l, lungimea conturului este:

$$R_c = Nl \tag{23}$$

Radicalul din **distanţa pătratică medie**, R_{dpm}, este o măsură a distanţei medii între capetele unui ghem dezordonat. El este radical din valoarea medie a lui R^2, calculată prin ponderea fiecărei valori posibile a lui R^2 cu probabilitatea de a exista R:

$$R_{dpm} = \left(\int_0^\infty R^2 f \mathrm{d}R \right)^{\frac{1}{2}} = N^{\frac{1}{2}} \times l \tag{24}$$

Se vede că, pe măsură ce numărul de unităţi monomere creşte, radicalul din distanţa pătratică medie dintre capete creşte ca $N^{1/2}$ (şi, în consecinţă, volumul său creşte ca $N^{3/2}$). Similar, raza de giraţie a ghemului este:

$$R_g = \left(\frac{N}{6} \right)^{\frac{1}{2}} \times l \tag{25}$$

Raza de giraţie creşte tot ca $N^{1/2}$.

Exemplul 23.7. *Calcularea dimensiunilor unui ghem dezordonat*

Să se calculeze distanţa medie între capetele unui lanţ polimeric liber de N legături cu lungimea l.

Metoda. Expresia generală pentru puterea a n-a medie a distanţei dintre capete este:

$$\langle R^n \rangle = \int_0^\infty R^n f \mathrm{d}R$$

care se va folosi pentru $n = 1$ şi f din ecuaţia 22.

Rezolvare. Distanţa medie este:

$$\langle R \rangle = 4\pi \left(\frac{a}{\pi^{\frac{1}{2}}} \right)^3 \int_0^\infty R^3 \mathrm{e}^{-a^2R^2} \mathrm{d}R = \frac{2}{a\pi^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{\frac{1}{2}} N^{\frac{1}{2}} l$$

Integrala standard folosită este:

$$\int_0^\infty x^3 \mathrm{e}^{-a^2x^2} \mathrm{d}x = \frac{1}{2a^4}$$

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ

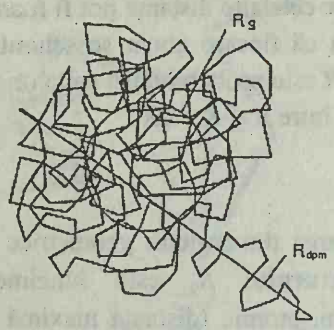


Fig. 23.14. Un ghem dezordonat tridimensional. Acesta conţine cca. 200 unităţi. Se indică şi radicalul din distanţa pătratică medie dintre capete (R_{dpm}) şi raza de giraţie (R_g).

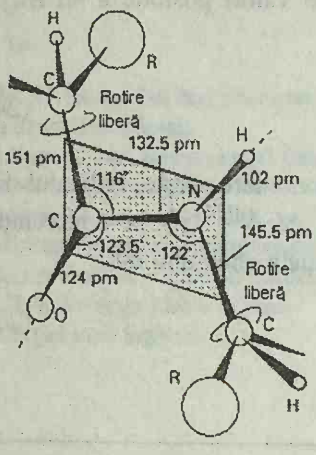


Fig. 23.15. Dimensiunile care caracterizează legătura peptidică. Atomii C–CO–NH–C definesc un plan (legătura C–N are un parţial caracter de dublă legătură), dar există libertate de rotaţie în jurul legăturilor C–CO şi N–C.

Comentariu. Rezultatul trebuie înmulţit cu un factor când lanţul nu se poate îndoi liber (vezi mai jos).

Exerciţiul E23.7. Să se evalueze radical din distanţa pătratică medie dintre capetele lanţului. [$N^{\frac{1}{2}}l$]

Lanţuri constrânse

Înainte de a folosi aceste concluzii trebuie eliminată ipoteza libertăţii de variaţie a unghiurilor dintre legături. Această corecţie este simplă pentru lanţurile lungi, pentru că se pot lua grupe de legături vecine şi se consideră direcţia rezultantei lor. Deşi legăturile individuale sunt constrânse la un singur con cu unghiul θ, rezultanta mai multor legături este situată într-o direcţie întâmplătoare. Concentrându-ne pe aceste grupe şi nu pe legăturile individuale, rezultă că pentru lanţuri lungi valorile medii date mai sus trebuie înmulţite cu:

$$F = \left(\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Pentru legături tetraedrice pentru care $\cos\theta = -\frac{1}{3}$ (adică $\theta = 109{,}5°$), $F = \sqrt{2}$. Prin urmare:

$$R_{dpm} = (2N)^{\frac{1}{2}}l \qquad R_g = \left(\frac{N}{3}\right)^{\frac{1}{2}}l \tag{26}$$

De exemplu, în cazul unui lanţ de polietilenă cu M = 2,8 kg mol^{-1}, corespunzând la N = 200, pentru că l = 154 pm pentru o legătură C–C, se găseşte R_{dpm} = 3,1 nm şi R_g = 1,3 nm (Fig. 23.14). Această valoare a lui R_g înseamnă că, în medie, ghemele se rotesc ca nişte sfere goale de rază 1,3 nm şi masa egală cu masa molară.

Chiar şi după ce unghiurile dintre legături au fost fixate, modelul unei molecule înfăşurate haotic este totuşi aproximativ, pentru că nu ţine seama de imposibilitatea ca doi sau mai mulţi atomi să ocupe acelaşi loc. O astfel de auto-evitare tinde să umfle ghemul şi de aceea este mai bine ca R_{dpm} şi R_g să fie considerate ca distanţe mai mici decât valorile reale. Modelul ignoră şi rolul solventului: un solvent slab va tinde să strângă ghemul pentru a minimiza contactul solut-solvent; un solvent bun are efect invers.

23.7. Elice şi lamele

Pentru a-şi îndeplini funcţiunile macromoleculele naturale au nevoie să-şi menţină o conformaţie precisă. Realizarea unei conformaţii specifice este problema care rămâne majoră în sinteza proteinelor pentru că, deşi se pot construi structurile primare, produsul este inactiv deoarece nu se poate încă reproduce structura secundară.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

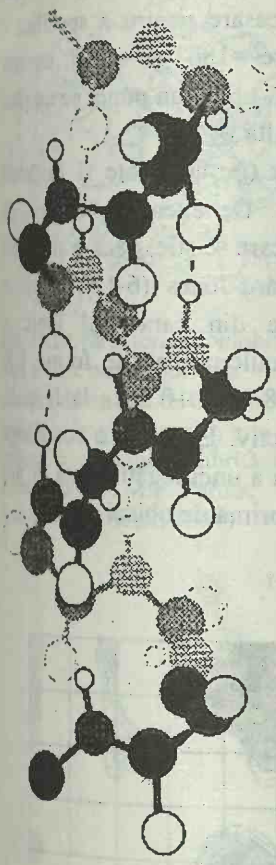


Fig. 23.16. Elicea α a polipeptidei. Există 3,6 resturi pe fiecare rotire şi o translaţie în lungul elicei de 151 pm pe rest, dând un pas de 544 pm. Diametrul (neglijând dimensiunile lanţului) este de cca. 600 pm.

Regulile Corey-Pauling

Originea structurilor secundare ale proteinelor se găseşte în regulile formulate de Linus Pauling şi Robert Corey. Trăsătura esenţială este stabilizarea structurilor prin legături de hidrogen care implică legătura peptidică. Aceasta poate acţiona atât ca donor de protoni (partea NH a legăturii), cât şi ca acceptor (partea cu CO). **Regulile Corey-Pauling** sunt următoarele:

1. Atomii legăturii peptidice sunt situaţi într-un plan (Fig. 23.15).
2. Atomii de N, H şi O ai unei legături de hidrogen sunt situaţi în linie dreaptă (cu deplasări ale H tolerate până la maximum 30° faţă de vectorul N–O).
3. Toate grupele NH şi CO sunt angajate în legături de hidrogen.

Aceste reguli sunt satisfăcute de două structuri. Una; în care legătura de hidrogen are loc între legăturile peptidice ale aceluiaşi lanţ, este **elicea α**. Cealaltă, în care legăturile de hidrogen unesc lanţuri diferite, este **lamela pliată β**; această formă este structura secundară a proteinei fibroină, constituent al mătăsii.

Elicea α este ilustrată în Fig. 23.16. Fiecare rotire a elicei conţine 3,6 resturi de aminoacizi şi deci perioada elicei corespunde la 5 rotiri (18 resturi). Pasul unei singure rotiri (distanţa dintre puncte separate cu 360°) este de 544 pm. Legăturile N–H···O sunt situate paralel cu axa şi leagă fiecare a cincea grupă (deci restul i este legat de resturile $i - 4$ şi $i + 4$). Există libertate pentru elice de a se orienta fie spre dreapta, fie spre stânga, dar marea majoritate a polipeptidelor naturale sunt înfăşurate spre dreapta, datorită preponderenţei configuraţiei L în aminoacizii naturali, aşa cum se va explica mai jos. Motivul pentru preponderenţa lor nu este sigur, dar poate fi corelat cu simetriile particulelor elementare şi neconservarea parităţii (faptul că acest univers se comportă diferit faţă de imaginea sa ipotetică în oglindă).

Energia conformaţională

Stabilitatea diferitelor geometrii polipeptidice poate fi investigată prin calculul energiei potenţiale totale a tuturor interacţiunilor dintre atomii nelegaţi şi căutarea minimului său. Rezultă că, în concordanţă cu experienţa, elicea α înfăşurată spre dreapta a L-aminoacizilor este mult mai stabilă decât elicea înfăşurată spre stânga a aceloraşi aminoacizi.

Geometria lanţului poate fi specificată prin două unghiuri, ϕ (unghiul de răsucire al legăturii N–C) şi ψ (unghiul de răsucire al legăturii C–C). Reprezentarea din Fig. 23.17 defineşte aceste unghiuri[6] şi arată forma total-*trans* a lanţului, în care toate unghiurile ϕ şi ψ sunt de 180°. O elice se obţine când toate unghiurile ϕ sunt egale şi când toate unghiurile ψ sunt egale. Pentru o elice α înfăşurată spre dreapta, toate unghiurile $\phi = -57°$ şi

[6] Convenţia de semn este că un unghi pozitiv înseamnă că atomul din faţă trebuie să fie rotit în sens orar pentru a-l aduce într-o poziţie eclipsată faţă de atomul din spate.

BCU IAŞI CENTRUL VECHI LIBRARY

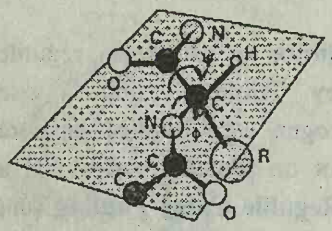


Fig. 23.17. Definirea unghiurilor de torsiune ψ şi ϕ dintre două unităţi peptidice. În acest caz (o α-L-polipeptidă), lanţul a fost reprezentat în forma sa total-*trans*, cu $\psi = \phi = 180°$.

$\psi = -47°$. Pentru o elice α înfăşurată spre stânga, ambele unghiuri sunt pozitive. Întrucât numai două unghiuri sunt necesare pentru a specifica o conformaţie a unei elice şi ele sunt situate între $-180°$ şi $+180°$, energia potenţială a întregii molecule poate fi reprezentată printr-un punct pe un plan în care pe una din axe se reprezintă ϕ, iar pe cealaltă ψ.

Energia potenţială a unei configuraţii date (ϕ, ψ) poate fi calculată folosind expresiile dezvoltate în §22.3 şi 22.4. De exemplu, energia de interacţiune a doi atomi separaţi la o distanţă R (care se ştie, dacă ϕ şi ψ sunt specificate) poate fi dată de potenţialul Lennard-Jones (6-12). Dacă se cunosc sarcinile parţiale pe atomi (provenite din caracterul ionic al legăturilor) se poate include şi o contribuţie coulombiană de forma $1/R$. Aceasta se face uneori atribuind sarcinile $-0{,}28\ e$ şi $+0{,}28\ e$ la N şi H, respectiv şi $-0{,}39\ e$ şi $+0{,}39\ e$ la O şi C, respectiv. Există şi o contribuţie torsională provenită din bariera de rotaţie internă a unei legături faţă de alta (ca bariera de rotaţie internă din etan), care se exprimă de obicei prin:

$$V = A(1 + \cos 3\phi) + B(1 + \cos 3\psi)$$

în care A şi B sunt constante de ordinul a 1 kJ mol^{-1}.

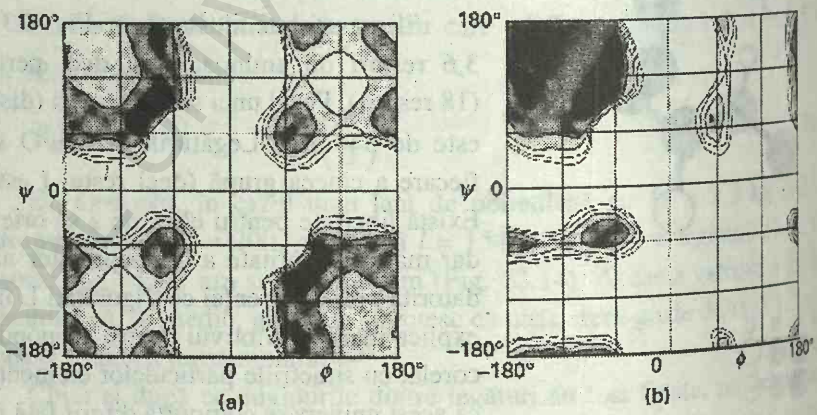


Fig. 23.18. Diagrame de contur de energie pentru (a) un rest glicil al unui lanţ polipeptidic şi (b) un rest alanil. Cu cât umbrele sunt mai întunecate, cu atât energia potenţială este mai scăzută. Diagrama pentru glicil este simetrică, dar regiunile I şi II din diagrama alaninei corespund la elicele înfăşurate spre dreapta şi spre stânga, iar minimul din regiunea I este situat mai jos decât în regiunea II. (După D.A. Brant şi P.J. Flory, *J. Mol. Biol.* **23**, 47 (1967).)

În figurile 23.18a şi 23.18.b se prezintă conturul energiei potenţiale pentru forma elice a lanţurilor polipeptidice formate de la aminoacidul nechiral glicină (R = H) şi, respectiv, aminoacidul chiral L-alanină. Ele au fost calculate considerând toate contribuţiile descrise mai sus pentru fiecare alegere de unghiuri şi reprezentarea apoi a contururilor de aceeaşi energie potenţială. Harta glicinei este simetrică, cu minime de adâncime egală în apropiere de $\phi = -80°$, $\psi = +90°$ şi la $\phi = +80°$, $\psi = -90°$. În schimb, harta L-alaninei este nesimetrică şi există trei conformaţii distincte de joasă energie (marcate I, II III). Minimele din regiunile I şi II sunt apropiate de unghiuri tipice pentru elicele α răsucite la dreapta şi la stânga, dar primul are un minim mai mic, compatibil cu formarea elicei înfăşurate spre dreapta, obţinută din L-aminoacizii naturali.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

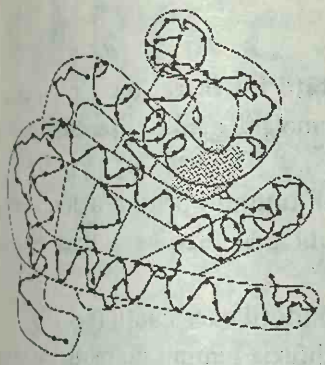


Fig. 23.19. Structura mioglobinei. Sunt arătate numai poziţiile atomilor de carbon α. Gruparea hem, care leagă oxigenul, este indicată ca o regiune umbrită. (Cu permisiunea lui M.F. Perutz, *Scientific American*, 1964)

23.8. Structură de ordine mai înaltă

Lanţurile polipeptidice elicoidale sunt pliate într-o structură terţiară dacă există alte influenţe de legături între resturile de lanţ suficient de puternice pentru a depăşi interacţiunile răspunzătoare de structura secundară. Influenţele de pliere includ punţi disulfurice (–S–S–), interacţiuni ionice (care depind de pH) şi legături de hidrogen puternice (ca o legătură O-H···O-) şi sunt ilustrate de structura mioglobinei (Fig. 23.19), întreaga structură (de 2600 atomi) fiind determinată prin difracţie de raze X. În structură se pot vedea punţile disulfurice care susţin elicea α de bază: cca 77% din structură este elice α, restul fiind implicat în pliuri.

Proteinele cu $M > 50$ kg mol^{-1} se găsesc adesea agregate în două sau mai multe lanţuri polipeptidice. Posibilitatea unei astfel de structuri cuaternare introduce adesea erori în determinarea masei lor molare, întrucât metode diferite pot da valori care diferă printr-un factor 2 sau mai mare. Un exemplu este hemoglobina care constă din patru lanţuri ca ale mioglobinei.

Denaturarea proteinelor poate fi produsă prin mai multe metode şi pot fi afectate aspecte diferite ale structurii. Ondularea permanentă a părului, de exemplu, este o reorganizare la al patrulea nivel. Părul este o formă de cheratină proteică şi structura sa cuaternară se consideră a fi o spirală multiplă, cu elicele α legate prin punţi disulfurice şi legături de hidrogen (deşi există încă dispute asupra structurii sale precise). Procesul de ondulare permanentă constă în ruperea acelor legături, confirmând structura cuaternară a cheratinei, şi apoi reformarea ei într-o coafură elegantă. Coafura "permanent" este însă doar temporară, pentru că structura părului nou format este controlată genetic. Părul normal creşte cu o viteză care necesită producerea a zece spirale de cheratină pe secundă, astfel că o examinare foarte atentă a scalpului uman ar indica o activitate cu adevărat febrilă.

Denaturarea la nivel secundar este produsă de agenţi care distrug legăturile de hidrogen. Poate fi suficientă şi mişcarea termică, în care caz denaturarea este un fel de topire intramoleculară. Prin fierberea oului, albumina se denaturează ireversibil şi proteina trece într-o structură asemănătoare cu un ghem dezordonat. Această **tranziţie elice-ghem** este netă, ca topirea obişnuită, pentru că este un proces cooperativ: dacă s-a rupt o legătură de hidrogen este mai uşor să se rupă şi vecinele ei, ş.a.m.d. Desfacerea în cascadă a elicei determină o tranziţie bruscă. Denaturarea poate fi produsă şi chimic. De exemplu, un solvent care formează legături de hidrogen mai puternice decât acelea din elice va intra în competiţie cu grupele NH şi CO. Acizii şi bazele pot produce denaturarea prin protonarea sau deprotonarea diferitelor grupe.

BCU IAŞI / CENTRUL DE CARTE

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Definirea **masei molare medii numerice** (ec. 1), **masei molare medii gravimetrice** (ec. 2) şi a termenului de **masă molară medie viscozimetrică**.
2. Folosirea **osmometriei** pentru determinarea masei molare (§23.2).
3. Determinarea şi semnificaţia **coeficientului osmotic virial** (§23.2 şi ec. 4).
4. Semnificaţia **temperaturii teta Flory** şi a unei **soluţii θ** (§23.2).
5. Tehnica **osmometriei în fază de vapori** (§23.2).
6. Rolul **polielectroliţilor** în osmoză şi **echilibrul Donnan** stabilit când un polielectrolit afectează distribuţia concentraţiilor ionilor (ec. 7).
7. Viteza de **sedimentare** şi folosirea **constantei de sedimentare** în determinarea masei molare (§23.3).
8. **Echilibrul de sedimentare** stabilit în câmp gravitaţional sau într-o centrifugă (§23.3.) şi folosirea lui pentru determinarea masei molare (ec. 14).
9. Determinarea masei molare prin **electroforeză** şi **cromatografie cu permeaţie de gel** (§23.3).
10. Definirea **viscozităţii intrinseci** (ec. 16) şi corelarea ei cu masa molară medie viscozimetrică a polimerului (ec. 17).
11. Folosirea **difuziei luminii** pentru determinarea masei molare medii gravimetrice a unei macromolecule (§23.5).
12. Semnificaţia **turbidităţii** unei soluţii (ec. 19).
13. Diferenţele între difuzia luminii de particule mari şi de particule mici (§23.5).
14. **Structurile primară, secundară, terţiară şi cuaternară** din polipeptide.
15. Proprietăţile **ghemelor dezordonate** (§23.6), incluzând **drumul dezordonat** pentru calculul **distribuţiei radiale** (ec. 22) şi al dimensiunilor unui ghem dezordonat (ex. 23.7).
16. **Regulile Corey-Pauling** pentru structura secundară a polipeptidelor (§23.7) şi formarea unei elice **α**.
17. **Analiza energiei conformaţionale** a polipeptidelor (§23.7).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PARTEA A TREIA

TRANSFORMARE

În Partea a treia *vom considera procesele răspunzătoare de transformările chimice. În vederea tratării vitezei reacţiilor chimice se va examina mai întâi mişcarea moleculelor în gaze şi în lichide. Se va stabili apoi, semnificaţia vitezei de reacţie şi se va arăta cum se poate exprima viteza globală şi comportarea complexă a unor reacţii prin intermediul etapelor elementare şi a evenimentelor atomice care au loc la întâlnirea moleculelor. Se vor descrie în continuare procesele fizice şi chimice speciale care au loc pe suprafeţe, incluzând şi catalizatorii. Un tip special de suprafaţă este aceea a unui electrod şi se va prezenta şi analiza viteza cu care se transferă electronii şi speciile din soluţie.*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

24 MOLECULE ÎN MIŞCARE

Mişcarea moleculară în gaze
24.1. Ciocniri cu pereţii şi suprafeţele
24.2. Viteza de efuziune
24.3. Transportul datorită unor gradienţi
24.4. Proprietăţi de transport ale gazului perfect

Mişcarea moleculelor şi ionilor în lichide
24.5. Structura lichidelor
24.6. Mişcarea moleculară în lichide
24.7. Conductibilitatea soluţiilor de electroliţi
24.8. Mobilităţile ionilor
24.9. Conductivităţi şi interacţiuni ion-ion

Difuzia
24.10. Tratare termodinamică
24.11. Ecuaţia difuziei
24.12. Probabilităţi difuzionale
24.13. Tratare statistică

Verificarea cunoştinţelor

Unul dintre cele mai simple tipuri de mişcare moleculară este mişcarea pur haotică a moleculelor unui gaz perfect. Se va arăta că pentru descrierea vitezelor cu care moleculele şi energiile se distribuie în gaze se poate utiliza teoria cinetică şi că pot fi deduse expresii simple pentru aceste viteze. Mobilitatea moleculară este importantă în special în lichide, de aceea vom discuta puţin şi despre structura şi mişcarea moleculelor în lichide. O altă categorie de mişcare simplă este mişcarea, uniformă în general, a ionilor în soluţie în prezenţa unei diferenţe de potenţial. Migrarea ionilor poate fi descrisă satisfăcător printr-un model simplu. Mişcarea moleculelor şi aceea a ionilor au caracteristici comune şi deci, considerîndu-le dintr-un punct de vedere mai general, se vor deduce expresiile care descriu proprietăţile de transport în orice stare de agregare. Una dintre cele mai utile consecinţe ale acestei abordări generale este formularea ecuaţiei difuziei, o ecuaţie care arată cum "se distribuie" materia şi energia prin medii de natură diferită. În final, se descrie un model simplu pentru toate tipurile de mişcare moleculară, în care moleculele migrează printr-o serie de mici salturi şi se va vedea că acest model justifică multe proprietăţi ale moleculelor în migraţie, atât în fază de gaz, cât şi în stări condensate ale materiei.

Abordarea generală descrisă în acest capitol permite discutarea mişcării oricăror particule în orice fluid. Mai întâi se ia în consideraţie un tip simplu de mişcare, aceea a moleculelor unui gaz perfect, şi apoi se vor arăta caracteristicile similare pe care le prezintă mişcarea moleculară în lichide.

MIŞCAREA MOLECULARĂ ÎN GAZE

Faţă de cele expuse deja în §1.3, mai trebuie încă discutate unele aspecte despre structura gazelor perfecte. S-a arătat că proprietăţile de echilibru ale

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

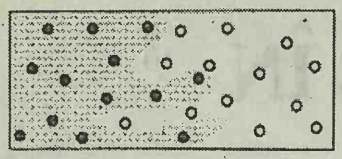


Fig. 24.1. În procesul de difuzie, moleculele unei specii se întrepătrund cu moleculele celeilalte specii.

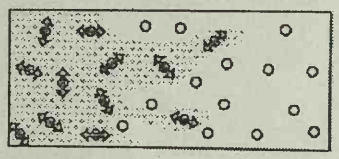


Fig. 24.2. În procesul conducţiei termice, moleculele cu energii diferite ale mişcării termice (reprezentate prin săgeţi) se răspândesc în regiunile celorlalte molecule).

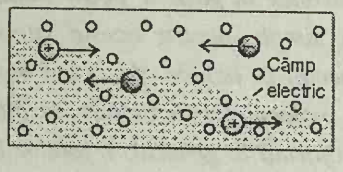


Fig. 24.3. Când un ion migrează sub influenţa unui câmp electric (reprezentat prin zona întunecată), el contribuie la conducţia electrică. Ionii pozitivi şi cei negativi migrează în direcţii opuse.

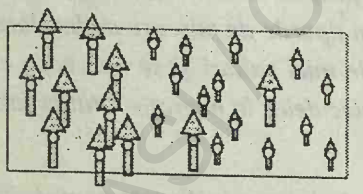


Fig. 24.4. Când molecule cu diferite impulsuri (reprezentate de lungimea săgeţilor) migrează în regiuni ale altor molecule, ele contribuie la viscozitatea fluidului.

unui gaz pot fi înţelese prin teoria cinetică, bazată pe un model de gaz în care moleculele sunt într-o necontenită mişcare dezordonată. În continuare, se va extinde teoria cinetică la gaze care nu sunt în echilibru intern. Ne vom referi, în particular, la proprietăţile de transport. O **proprietate de transport** a unei substanţe este capacitatea ei de a transfera masă, energie sau altă proprietate specifică, dintr-un loc în altul. Sunt patru exemple de proprietăţi de transport:

Difuzia - reprezintă transportul de masă datorită unui gradient de concentraţie (Fig. 24.1).

Conductivitatea termică - reprezintă transportul de energie datorită unui gradient de temperatură (Fig. 24.2).

Conductivitatea electrică, respectiv migraţia de sarcini electrice datorită unui gradient de potenţial (Fig. 24.3).

Viscozitatea, respectiv transportul de impuls datorită unui gradient de viteză (Fig. 24.4).

Este convenabil să includem aici în discuţie şi **efuziunea**, adică ieşirea printr-un mic orificiu a unui gaz dintr-un container.

Pentru discuţie, sunt utile două expresii care au fost deduse în capitolul 1. Una din ele este aceea a drumului liber mediu, λ, al moleculelor unui gaz:

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2}\sigma p} \qquad (1)^\circ$$

unde σ este secţiunea transversală de ciocnire (dată de ecuaţia 1.19). Într-un vas de volum constant, drumul liber mediu este independent de temperatură deoarece p este proporţional cu temperatura şi variaţia sa compensează factorul T de la numărător. A doua proprietate este viteza medie $\bar{c}$, a moleculelor:

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2)^\circ$$

(Această expresie a fost dedusă în Exemplul 1.7.).

Este de menţionat că viteza medie este proporţională cu $T^{1/2}$ şi invers proporţională cu $M^{1/2}$, unde M este masa molară a moleculelor.

24.1. Ciocniri cu pereţii şi suprafeţele

Elementul esenţial pentru a descrie transportul în faza gazoasă este viteza cu care moleculele ciocnesc o suprafaţă (care poate fi o suprafaţă imaginară introdusă în gaz, sau o parte a unui perete real). Cum se va vedea în continuare, trebuie să considerăm că numărul de ciocniri pe unitatea de suprafaţă şi în unitatea de timp, Z_w, depinde de temperatura şi presiunea gazului astfel:

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \qquad (3)^\circ$$

Când p = 100 kPa (1 bar) şi T = 300 K, rezultă circa 3×10^{23} ciocniri pe secundă şi centimetru pătrat.

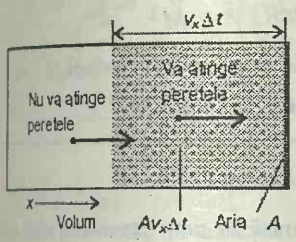


Fig. 24.5. Numai moleculele ce se găsesc până la o distanţă $v_x\Delta t$, cu $v_x > 0$, vor ajunge la peretele din dreapta într-un interval Δt.

JUSTIFICARE

Se consideră un perete de suprafaţă A, perpendicular pe axa x (Fig. 24.5). Dacă o moleculă are viteza $v_x > 0$, atunci ea va atinge peretele într-un interval Δt, dacă se găseşte la cel mult o distanţă $v_x\Delta t$ de el. (Dacă $v_x < 0$, molecula se îndepărtează de perete). Prin urmare, toate moleculele din volumul $Av_x\Delta t$ şi având viteze pozitive vor ciocni peretele în intervalul Δt. Numărul total de ciocniri în acest interval este, în consecinţă, o medie a acestei cantităţi înmulţită cu numărul de molecule din unitatea de volum, $\mathcal{N}$:

$$\text{Numărul de ciocniri} = \mathcal{N}A\Delta t\int_0^\infty v_x f(v_x)\,dv_x$$

(De notat că integrarea este numai pentru viteze pozitive, pentru că luăm în considerare numai moleculele ce se deplasează spre dreapta). Se poate evalua uşor integrala, utilizînd distribuţia vitezelor (§1.3 şi *Anexa* 1):

$$\int_0^\infty v_x f(v_x)\,dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}\int_0^\infty v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}dv_x = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Prin urmare, numărul de ciocniri în unitatea de timp este

$$Z_w = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}\mathcal{N} = \tfrac{1}{4}\bar{c}\,\mathcal{N}$$

deoarece $\mathcal{N} = nN_A/V = p/kT$, rezultă astfel :

$$Z_w = \frac{p\bar{c}}{4kT} = \frac{p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}$$

adică relaţia 3.

24.2. Viteza de efuziune

Observaţiile empirice asupra efuziunii care trebuie menţionate şi explicate sunt sintetizate în **legea efuziunii a lui Graham**, care stabileşte că viteza de efuziune este invers proporţională cu radicalul masei molare. Elementul esenţial al acestei legi este că, aşa cum s-a remarcat mai sus, viteza medie a moleculelor este invers proporţională cu $M^{1/2}$, astfel că viteza cu care acestea străbat suprafaţa orificiului este invers proporţională cu $M^{1/2}$. Totuşi, utilizând relaţia numărului de ciocniri, se poate obţine o expresie mai detaliată pentru viteza de efuziune şi deci, se pot folosi mai eficient datele de efuziune.

Trebuie să se observe că, atunci când un container cu gaz la o presiune p şi o temperatură T este plasat într-un mediu vidat şi gazul scapă printr-un orificiu mic, viteza de ieşire a moleculelor este egală cu viteza cu care străbat aria orificiului (dată de expresia 3). Deci, dacă aria orificiului este A_0, numărul de molecule care scapă în unitatea de timp este:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\text{Viteza de efuziune} = Z_w A_0 = \frac{pA_0}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} = \frac{pA_0 N_A}{(2\pi RT)^{\frac{1}{2}}} \times \frac{1}{M^{\frac{1}{2}}} \qquad (4)$$

(s-au folosit expresiile $R = N_A k$ şi $M = mN_A$). Se demonstrează deci că viteza este invers proporţională cu $M^{1/2}$, în acord cu legea lui Graham.

Exemplul 24.1. *Stabilirea variaţiei presiunii unui gaz în timpul efuziunii*

Să se deducă o expresie care să arate cum variază în timp presiunea unui gaz evacuat, când containerul nu este reumplut la ieşirea gazului (cazul unui vas perforat).

Metoda. Viteza de efuziune este proporţională cu presiunea gazului din container, astfel, dacă presiunea scade, va scade şi viteza de efuziune. Pentru a găsi expresia cerută, trebuie să se stabilească o ecuaţie diferenţială între dp/dt şi p, care apoi se integrează. Viteza de efuziune, dată de ec. 4, reprezintă *numărul* de molecule în unitatea de timp care părăsesc containerul. Prima etapă este de a corela viteza de variaţie a presiunii cu viteza de variaţie a numărului de molecule, folosind legea gazelor perfecte în forma $pV = NkT$.

Rezolvare. Viteza de variaţie a presiunii unui gaz dintr-un container la presiune şi temperatură constante este corelată cu viteza de variaţie a numărului de molecule prezente prin :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{kT}{V}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$$

Viteza de variaţie a numărului de molecule este egală cu frecvenţa ciocnirilor înmulţită cu aria orificiului:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -Z_w A_0 = -\frac{pA_0}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Substituind această expresie în relaţia de mai sus se obţine:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{A_0}{V} \times p$$

Prin integrare rezultă :

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \text{ unde } \quad \tau = \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{V}{A_0}$$

Comentariu. Presiunea scade exponenţial către zero; scăderea este cu atât mai rapidă cu cât temperatura este mai înaltă, orificiul mai mare, moleculele mai uşoare şi volumul containerului mai mic.

Exerciţiul E24.1. Să se arate că $t_{1/2}$, timpul necesar ca presiunea să scadă la jumătate din valoarea iniţială, este independent de presiunea iniţială.

$[t_{1/2} = \tau \cdot \ln 2]$

Ecuaţia (4) stă la baza **metodei Knudsen** de determinare a presiunilor de vapori ale lichidelor şi solidelor, în special pentru substanţele cu presiuni

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

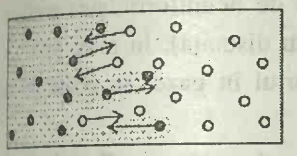


Fig. 24.6. Când se prezintă celelalte proprietăţi de transport în afară de efuziune, trebuie să fie considerată migraţia moleculelor în ambele direcţii şi fluxul net al proprietăţii calculate.

de vapori foarte scăzute. Astfel, dacă presiunea de vapori a unei probe este p şi proba este plasată într-o cavitate cu un mic orificiu, atunci viteza de pierdere a masei din container este proporţională cu p.

Exemplul 24.2. *Calculul presiunii de vapori din pierderea de masă*

S-a introdus o cantitate de cesiu (punct de topire 29°C; punct de fierbere 686°C) într-un container şi s-a încălzit la 500°C. Când s-a perforat în container un orificiu cu diametrul de 0,50 mm, s-a măsurat o pierdere de masă de 385 mg în timp de 100s . Să se calculeze presiunea de vapori a cesiului lichid la 500°C.

Metoda. Cu toate că are loc efuziunea moleculelor, presiunea de vapori rămâne constantă în interiorul containerului, deoarece lichidul fierbinte furnizează noi cantităţi de vapori (presiunea de vapori este constantă la o temperatură dată). Viteza de efuziune este deci constantă şi dată de ec. 4. Pentru a exprima viteza în funcţie de masă, numărul de molecule care se evacuează trebuie să fie înmulţit cu masa fiecărei molecule.

Rezolvare. Pierderea de masă Δw într-un interval Δt este legată de frecvenţa ciocnirilor astfel :

$$\Delta w = Z_w A_0 m \Delta t$$

unde A_0 este aria orificiului şi m masa moleculei. Urmează că:

$$Z_w = \frac{\Delta w}{A_o m \Delta t}$$

Deoarece Z_w este corelat cu presiunea prin ec. 3, se poate scrie:

$$p = (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} Z_w = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta w}{A_0 \Delta t}$$

Această expresie se scrie în termenii masei molare M:

$$p = \left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta w}{A_0 \Delta t}$$

Deoarece M = 132,9 g mol^{-1}, înlocuirea datelor problemei dă p = 11 kPa (utilizând 1 Pa = 1N m^{-2} = 1 J m^{-3}) sau 83 Torr.

Exerciţiul E 24.2. Cât timp ar fi necesar pentru ca 1,0 g atomi de Cs să iasă din incintă? [225 s]

24.3. Migrarea datorită unor gradienţi

Descrierea efuziunii este foarte simplă, deoarece se produce o ieşire în vid a unui gaz la o presiune uniformă, iar moleculele ieşite din recipient nu se mai întorc înăuntru. Celelalte patru proprietăţi de transport se pot considera mai complicate, deoarece condiţiile nu sunt uniforme (de exemplu, poate exista un gradient de temperatură), iar moleculele care se deplasează într-o direcţie au posibilitatea să se reîntoarcă în regiunea lor iniţială (Fig. 24.6). Cu toate acestea, se poate face un progres considerabil, dacă se arată modul în

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

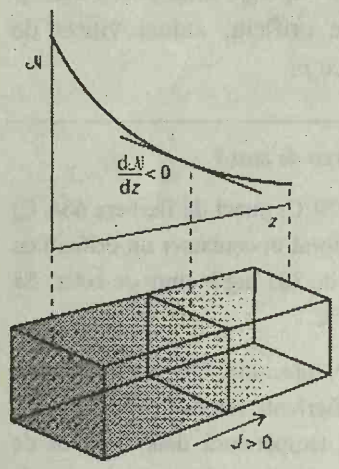


Fig. 24.7. Fluxul de particule datorită unui gradient de concentraţie. Legea întâi a lui Fick stabileşte că fluxul de masă (numărul de particule pe unitatea de suprafaţă şi în unitatea de timp) este proporţional cu gradientul de densitate în acel punct.

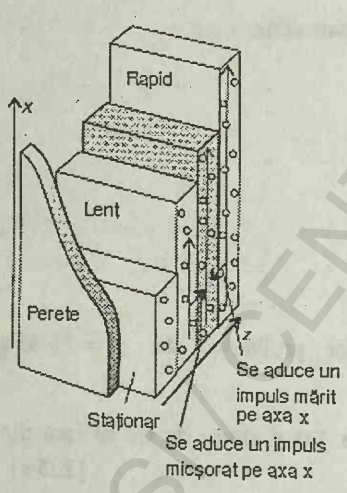


Fig. 24.8. Viscozitatea unui fluid rezultă din transportul de impuls. În figură fluidul are o curgere laminară, iar particulele îşi aduc impulsul lor iniţial când intră în noul strat. Dacă ajung cu o valoare mare a componentei pe axa x a impulsului ele accelerează stratul; dacă au valoare scăzută a impulsului, vor întârzia stratul.

care viteza de migrare în orice mediu depinde de neuniformitatea acestuia (exprimată prin variaţia bruscă a concentraţiei cu distanţa). În plus, pentru a deduce mai multe expresii utile pentru transportul în gaze, se poate folosi teoria cinetică.

Viteza de migraţie a unei proprietăţi este măsurată prin **fluxul** său J, respectiv cantitatea din acea proprietate care trece prin unitatea de suprafaţă în unitatea de timp. Dacă se produce un transport de masă (ca în procesul de difuzie), *fluxul de masă* reprezintă numărul de molecule pe metru pătrat şi secundă; dacă proprietatea este energia, apare un *flux de energie*, exprimat în jouli pe metru pătrat şi secundă, şi aşa mai departe.

Observaţiile experimentale asupra fenomenelor de transport arată că fluxul unei proprietăţi este, de obicei, proporţional cu valoarea gradientului (variaţia cu distanţa a proprietăţii respective). De exemplu, fluxul de masă difuzând paralel cu axa z a unui recipient este proporţional cu variaţia concentraţiei în acea direcţie:

$$J(masă) \propto \frac{d\mathcal{N}}{dz}$$

În această expresie, $\mathcal{N}$ este numărul de particule (molecule) din unitatea de volum. Legea care exprimă proporţionalitatea fluxului de masă cu gradientul de concentraţie este **legea întâi a difuziei, a lui Fick**. Similar, viteza conducţiei termice (fluxul de energie asociat cu mişcarea termică) este proporţională cu gradientul de temperatură:

$$J(energie) \propto \frac{dT}{dz}$$

Semnul fluxului este semnificativ. Astfel, dacă $J > 0$, fluxul este îndreptat spre sensul pozitiv al axei z; dacă $J < 0$, fluxul este îndreptat spre sensul negativ al axei z. Transportul de masă se produce datorită unui gradient de concentraţie de la o concentraţie mare la o concentraţie mică, şi astfel, dacă $d\mathcal{N}/dz < 0$ (adică valorile concentraţiei scad spre dreapta, Fig. 24.7), atunci J este pozitiv (deplasare spre dreapta). În consecinţă, coeficientul de proporţionalitate în expresia fluxului de masă va fi negativ şi se va scrie $-D$. Constanta D se numeşte **coeficient de difuzie** al speciei respective în mediul dat (de exemplu, al zahărului în apă). Deci

$$J(masă) = -D\frac{d\mathcal{N}}{dz} \tag{5}$$

Energia mişcării temice se transferă datorită unui gradient de temperatură şi, din aceleaşi considerente, se ajunge la

$$J(energie) = -\kappa\frac{dT}{dz} \tag{6}$$

unde κ este coeficientul de conductivitate termică.

Pentru a înţelege legătura între fluxul de impuls şi viscozitate, se consideră un fluid într-o stare de **curgere newtoniană** (fluid newtonian), care poate fi imaginată ca producându-se prin deplasarea relativă a unor straturi de lichid (curgere laminară, Fig. 24.8). Stratul adiacent peretelui vasului este

staţionar, iar viteza straturilor ulterioare variază liniar cu distanţa z de la perete. Moleculele se deplasează continuu între straturi şi aduc cu ele componenta pe direcţia x a impulsului (momentului liniar) cu valoarea din stratul iniţial. Un strat va fi întârziat datorită moleculelor sosite dintr-un strat mai lent, ele având un impuls micşorat pe direcţia x. Alt strat va fi accelerat de moleculele venite dintr-un strat mai rapid. Datorită faptului că straturile rapide sunt întârziate, iar straturile lente sunt accelerate de moleculele sosite, straturile tind către o viteză uniformă. Efectul de frânare a straturilor lente asupra straturilor rapide se interpretează prin viscozitatea lichidului.

Datorită faptului că efectul de frânare depinde de transferul componentei în direcţia x a impulsului în stratul care ne interesează, viscozitatea depinde de fluxul acestei componente în direcţia axei z (cum este arătat în Fig. 24.8). Fluxul de componentă pe direcţia x a impulsului este proporţional cu dv_x / dz, deoarece nu există un flux net când toate straturile se deplasează cu aceeaşi viteză. Prin urmare, se poate scrie

$$J\begin{pmatrix}\textit{componenta pe}\\ \textit{directia x a}\\ \textit{impulsului}\end{pmatrix} \propto \frac{dv_x}{dz}$$

şi deci că

$$J\begin{pmatrix}\textit{componenta pe}\\ \textit{directia x a}\\ \textit{impulsului}\end{pmatrix} = -\eta \frac{dv_x}{dz} \qquad (7)$$

Constanta η este coeficientul de viscozitate (sau simplu "viscozitatea").

Exemplul 24. 3. *Deducerea unităţilor unui coeficient de transport*

Să se deducă unitatea SI a viscozităţii.

Metoda. Unităţile lui η trebuie să fie astfel încât unităţile din partea dreaptă a ec. 7 să fie identice cu acelea din stânga. Astfel, se vor scrie dimensiunile mărimilor fizice cunoscute şi se vor selecta pentru η acelea care satisfac identitatea.

Rezolvare. Fluxul de impuls are dimensiunile [impuls] [suprafaţă]$^{-1}$[timp]$^{-1}$, care în unităţi SI rezultă că:

$$[\text{flux}] = (\text{kg m s}^{-1}) \times \text{m}^{-2} \times \text{s}^{-1} = \text{kg m}^{-1}\,\text{s}^{-2}$$

Dimensiunile gradientului de viteză sunt [viteză] × [lungime]$^{-1}$, care în unităţi SI rezultă că:

$$[\text{gradient de viteză}] = (\text{m s}^{-1}) \times \text{m}^{-1} = \text{s}^{-1}$$

Prin urmare, pentru a satisface egalitatea

$$\text{kg m}^{-1}\,\text{s}^{-2} = [\text{viscozitate}] \times \text{s}^{-1}$$

este necesar ca

$$[\text{viscozitate}] = \text{kg m}^{-1}\,\text{s}^{-1}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comentariu. Viscozităţile sunt adesea exprimate în poise (P) , unitate definită astfel $1\ P = 10^{-1}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$. De asemenea, sunt des întâlnite unităţi ca centipoise ($1\ cP = 10^{-2}\ P$) şi milipoise ($1mP = 10^{-3}\ P$).

Exerciţiul E24. 3. Care este unitatea SI a conductibilităţii termice?

$[J\,K^{-1}\,m^{-1}\,s^{-1}]$

Tabelul 24.1. Proprietăţi de transport ale gazelor perfecte

Proprietatea	Mărimea transportată	Semnificaţia prin teoria cinetică simplă	Unităţi de măsură
Difuzie	Masă	$D = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}$	$m^2\,s^{-1}$
Conductivitate termică	Energie termică	$\kappa = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}C_{V,m}[X] = \frac{\bar{c}C_{V,m}}{3\sqrt{2}\sigma N_A}$	$J\,K^{-1}\,m^{-1}\,s^{-1}$
Viscozitate	Impuls (moment)	$\eta = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}m\mathcal{N} = \frac{m\bar{c}}{3\sqrt{2}\sigma}$	$kg\ m^{-1}\,s^{-1}$

24.4. Proprietăţi de transport ale gazului perfect

În continuare se va arăta cum se aplică teoria cinetică pentru a justifica legea lui Fick şi a deduce expresiile coeficienţilor de transport pentru un gaz perfect. Pe baza acestor expresii se poate înţelege variaţia cu diferiţi parametri a proprietăţilor de transport.

Difuzia

Cum se va arăta în *Justificarea* care urmează, şi după cum se vede în tabelul 24.1, teoria cinetică are ca rezultat pentru gazul perfect expresia:

$$D = \tfrac{1}{3}\lambda\bar{c} \qquad (8)$$

Drumul liber mediu λ scade cu presiunea, astfel că D scade cu creşterea presiunii şi, drept consecinţă, moleculele de gaz difuzează mai lent. Viteza medie $\bar{c}$ creşte cu temperatura, astfel că D creşte, de asemenea, cu temperatura. Ca rezultat, moleculele fierbinţi vor difuza mai rapid decât moleculele cu temperatură mai scăzută (pentru un gradient de concentraţie dat). Deoarece drumul liber mediu scade cu diametrul de ciocnire al moleculelor, coeficientul de difuzie este mai mare la moleculele mici decât la molecule cu dimensiuni mai mari.

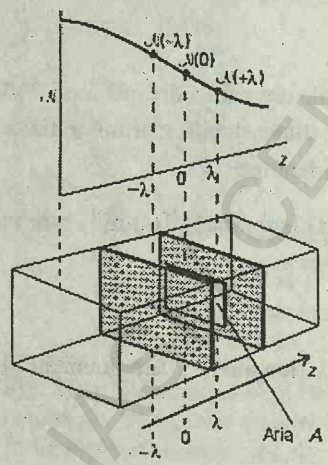


Fig. 24.9. În calculul vitezei de difuzie a unui gaz se se consideră fluxul net de molecule printr-un plan de arie A, ca rezultat al sosirii moleculelor aflate, în medie, la o depărtare λ de plan, unde λ este drumul liber mediu.

JUSTIFICARE

Considerăm sistemul descris în Fig. 24.9. În medie, moleculele care străbat aria A la $z = 0$ au parcurs un drum aproximativ egal cu drumul liber

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mediu, λ, de la ultima lor ciocnire. Prin urmare, numărul de molecule din unitatea de volum de unde provin este $\mathcal{N}(z)$, evaluat la $z = -\lambda$. Acest număr este aproximativ:

$$\mathcal{N}(-\lambda) = \mathcal{N}(0) - \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0$$

unde indicele 0 indică faptul că gradientul trebuie evaluat la $z = 0$. Deoarece numărul mediu de treceri printr-o fereastră imaginară de arie A_0, pornind de la stânga, într-un interval de timp Δt, este $Z_w A_0 \Delta t$ şi am văzut într-o *Justificare* anterioară că $Z_w = \frac{1}{4}\mathcal{N}\bar{c}$, fluxul de la stânga la dreapta, J(stânga $\rightarrow$ $\rightarrow$ dreapta), care apare prin deplasarea moleculelor din stânga, este

$$J(\text{stânga} \rightarrow \text{dreapta}) = \frac{\frac{1}{4}A_0\mathcal{N}(-\lambda)\bar{c}\Delta t}{A_0\Delta t} = \frac{1}{4}\mathcal{N}(-\lambda)\bar{c}$$

Dar există de asemenea un flux de molecule de la dreapta spre stânga. În medie, moleculele care intervin provin de la distanţa $z = +\lambda$, unde numărul de molecule din unitatea de volum este $\mathcal{N}(\lambda)$. Prin urmare,

$$J(\text{dreapta} \rightarrow \text{stânga}) = \frac{1}{4}\mathcal{N}(\lambda)\bar{c}$$

Numărul mediu de molecule din unitatea de volum la distanţa $z = +\lambda$ este aproximativ:

$$\mathcal{N}(\lambda) = \mathcal{N}(0) + \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0$$

Fluxul de la regiunea mai concentrată din stânga predomină asupra fluxului din sens contrar, astfel că fluxul net este:

$$J = J(\text{stânga} \rightarrow \text{dreapta}) - J(\text{dreapta} \rightarrow \text{stânga}) =$$

$$= \frac{1}{4}\bar{c}\left\{\left[\mathcal{N}(0) - \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0\right] - \left[\mathcal{N}(0) + \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0\right]\right\} =$$

$$= -\frac{1}{2}\lambda\bar{c}\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0$$

Această ecuaţie arată că fluxul este proporţional cu gradientul de concentraţie, în acord cu legea lui Fick.

Se observă acum că se poate obţine o expresie a coeficientului de difuzie prin compararea ultimei ecuaţii cu ecuaţia 5; se deduce $D = \frac{1}{2}\lambda\bar{c}$. Trebuie totuşi să amintim că evaluarea este destul de aproximativă, fiind puţin mai mult decât o apreciere a ordinului de mărime al lui D. Un aspect care nu a fost luat în consideraţie este ilustrat în Fig. 24.10, care arată că, deşi o moleculă poate începe deplasarea sa foarte aproape de fereastra de arie D, ea poate avea un traseu deviat înainte să ajungă la deschizătură. Din cauza traseului mai lung, molecula are o probabilitate mai mare să se ciocnească înainte de a atinge fereastra, astfel că ea s-ar putea pierde, alături de alte molecule care se ciocnesc. Luarea acestui efect în consideraţie implică un calcul complicat, dar rezultatul final este introducerea unui factor de 2 / 3, reprezentând un flux micşorat. Cu această modificare rezultatul este

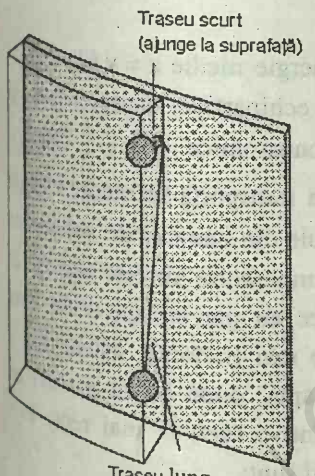


Fig. 24.10. O complicaţie ignorată în tratarea simplă este că unele particule pot avea un traseu lung de parcurs până la plan, chiar dacă se găsesc într-un plan la o depărtare mică; prin urmare ele vor avea o şansă mai mare de a se ciocni în timpul deplasării.

$$D = \tfrac{1}{3}\lambda\,\bar{c}$$

în acord cu ec. 8.

Conductibilitate termică

Pentru a explica conductibilitatea termică este necesar să se considere proporţionalitatea fluxului de energie a mişcării termice cu gradientul de temperatură şi apoi să se găsească o expresie pentru coeficientul de conductibilitate termică κ. Câteva valori experimentale sunt date în tabelul 24.2. Conductivităţile termice sunt utile în confecţionarea "manometrelor de tip Pirani", în care presiunea este măsurată prin controlul temperaturii unui fir încălzit, sau a "detectorilor catarometrici" din cromatografia gaz-lichid.

Tabelul 24.2. Proprietăţi de transport ale gazelor la 1 atm.

	κ/(mJ cm^{-2}s^{-1} (K cm^{-1})$^{-1}$)	η /μP*	
	273 K	273 K	293 K
Ar	0,163	210	223
CO_2	0,145	136	147
He	1,442	187	196
N_2	0,240	166	176

* 1 μP = 10^{-7} kg m^{-1}s^{-1}

Conform cu teoria cinetică a gazelor şi cum se arată în *Justificarea* următoare, coeficientul de conductibilitate termică a unui gaz perfect A, de concentraţie molară [A], este dat de expresia

$$\kappa = \frac{1}{3}\lambda\,\bar{c}\,C_{V,m}[A] \qquad (9)^{\circ}$$

unde $C_{V,m}$ este capacitatea calorică molară la volum constant.[1]

JUSTIFICARE

Presupunem că fiecare moleculă are o energie medie $\varepsilon = \nu kT$, unde ν este un coeficient care se obţine din teorema echipartiţiei energiei (vezi şi capitolul *Introducere*). Pentru particule monoatomice $\nu = \frac{3}{2}$. Când o moleculă trece printr-o fereastră imaginară, ea transportă în medie energia νkT. Se poate presupune că numărul de molecule din unitatea de volum este uniform (astfel că nu există difuzie), dar că temperatura nu este aceeaşi. În medie, moleculele sosesc din stânga, după ce au parcurs un drum liber mediu de la ultima lor ciocnire într-o regiune mai fierbinte, având deci o energie mărită. Alte molecule sosesc din dreapta, după ce au parcurs un drum liber mediu de la ultima lor ciocnire într-o regiune mai rece. Prin urmare, fluxurile de energie în cele două direcţii sunt:

$$J(\text{stânga} \rightarrow \text{dreapta}) = \frac{1}{4}\bar{c}\,\mathcal{N}\,\varepsilon(-\lambda) \qquad \varepsilon(-\lambda) = \nu\,k\left\{T - \lambda\left(\frac{dT}{dz}\right)_0\right\}$$

$$J(\text{dreapta} \rightarrow \text{stânga}) = \frac{1}{4}\bar{c}\,\mathcal{N}\varepsilon(\lambda) \qquad \varepsilon(\lambda) = \nu\,k\left\{T + \lambda\left(\frac{dT}{dz}\right)_0\right\}$$

iar fluxul net de energie este:

[1] Pentru a utiliza ec.9 cu unităţi SI, drumul liber mediu trebuie să fie în metri, viteza medie în metri pe secundă (ms^{-1}), capacitatea calorică molară în jouli pe kelvin şi mol (JK^{-1}mol^{-1}) şi concentraţia molară în moli pe metru cub (mol m^{-3}). De notat că 1mol L^{-1} = 10^3 mol m^{-3}.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$J\,(\text{stânga} \rightarrow \text{dreapta}) - J\,(\text{dreapta} \rightarrow \text{stânga}) = -\frac{1}{2}\nu\lambda\,\bar{c}k\mathcal{N}\left(\frac{dT}{dz}\right)_0$$

Se va înmulţi cu $\frac{2}{3}$, ca mai sus, pentru a lua în consideraţie deplasările lungi, şi se ajunge la:

$$J = -\frac{1}{3}\nu\lambda\,\bar{c}k\mathcal{N}\left(\frac{dT}{dz}\right)_0$$

Fluxul de energie este deci proporţional cu gradientul de temperatură, ceea ce era de demonstrat. Comparaţia acestei ecuaţii cu ec.6 arată că:

$$\kappa = \frac{1}{3}\nu\lambda\,\bar{c}k\mathcal{N}$$

Pentru un gaz perfect, $C_{V,m} = \nu k N_A$, astfel că se poate exprima relaţia de mai sus în forma:

$$\kappa = \frac{1}{3}\lambda\,\bar{c}C_{V,m}[A]$$

unde $[A]$ este concentraţia molară a gazului A.[2]

Deoarece λ este invers proporţional cu presiunea, şi deci invers proporţional cu concentraţia molară a gazului, rezultă că $\kappa \propto \bar{c}\,C_{V,m}$ şi deci coeficientul de conductibilitate termică este independent de presiune. Motivaţia fizică pentru această independenţă este următoarea: este de aşteptat pentru conducţia termică să fie mare când sunt multe molecule disponibile să transporte energie; dar prezenţa unui număr atât de mare de molecule limitează drumul lor liber mediu şi nu pot transporta energie pe o distanţă mare. Deci, cele două efecte se compensează.

Conductibilitatea termică s-a găsit şi experimental că nu depinde de presiune, cu excepţia gazelor la presiuni foarte mici. La presiuni joase, $\kappa \propto p$ deoarece λ are valori mai mari decât dimensiunile vasului şi distanţa pe care este transportată energia este determinată de mărimea recipientului şi nu de celelalte molecule prezente. Deşi fluxul este încă proporţional cu numărul de particule ce transportă energie, distanţa parcursă nu mai depinde de λ, astfel încât $\kappa \propto [A] \propto p$.

Exemplul 24.4. *Estimarea conductibilităţii termice a unui gaz*

Să se calculeze coeficientul de conductibilitate termică al aerului la temperatura camerei.

Metoda. Se poate folosi ec.9, menţionând că valoarea capacităţii calorice molare la volum constant este $\frac{5}{2}R$ (§20.4.) şi că masa molară a aerului este aproximativ 29 g mol^{-1}. Se va lua $\sigma = 0{,}42$ nm^2 pentru O_2 şi N_2 din tabelul 1.2 şi se va estima $\bar{c}$

---

[2] S-a folosit relaţia

$$\mathcal{N} = N/V = nN_A/V = N_A[A]$$

unde N_A este constanta lui Avogadro şi $[A] = n/V$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

din ec.2. Este recomandat să se calculeze algebric pe cât posibil şi apoi să se înlocuiască valorile numerice, după simplificările corespunzătoare.

Rezolvare. Expresia algebrică pentru κ este

$$\kappa = \frac{1}{3} \times \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \times \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{5}{2} R \times \frac{p}{RT} = \frac{5}{3\pi^{\frac{1}{2}}} \frac{k}{\sigma} \left(\frac{RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Prin înlocuirea datelor rezultă

$$\kappa = \frac{5}{3\pi^{\frac{1}{2}}} \times \frac{1{,}381 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}}{0{,}42 \times 10^{-18}\,\mathrm{m^2}} \times \left(\frac{(8{,}3145\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}) \times (298\,\mathrm{K})}{29 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 9{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{J\,K^{-1}m^{-1}s^{-1}}.$$

Comentariu. O formă mai convenabilă, dar mai rar întâlnită, a rezultatului este $\kappa = 9{,}0 \times 10^{-2}$ mJ cm^{-2} s^{-1}/ (K cm^{-1}). Astfel, pentru un gradient de temperatură de 1 K cm^{-1}, fluxul de căldură ar fi de circa 0,1 mJ cm^{-2} s^{-1}.

Exerciţiul E24.4. Ar putea fi dioxidul de carbon un izolator termic în aceleaşi condiţii? [$\kappa = 6 \times 10^{-2}$ mJ cm^{-2} s^{-1}/ (K cm^{-1}); da]

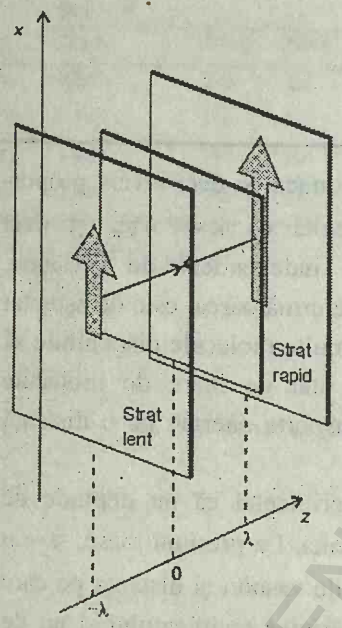


Fig. 24.11. Calculul viscozităţii unui gaz se referă la rezultanta componentelor pe axa x a impulsurilor aduse la planul mediu din stratul mai rapid şi mai lent, acestea situându-se în medie la o distanţă egală cu drumul liber mediu.

Viscozitatea unui gaz perfect

S-a arătat că viscozitatea este corelată cu fluxul de impuls (moment). Cum se va vedea din *Justificarea* următoare, se poate folosi şi de această dată teoria cinetică a gazelor pentru a deduce expresia coeficientului de viscozitate:

$$\eta = \frac{1}{3} M \lambda \bar{c}\,[A] \qquad (10)^{\circ}$$

unde $[A]$ este concentraţia molară a moleculelor de gaz, iar M este masa molară.

JUSTIFICARE

Moleculele care se deplasează din dreapta în Fig. 24.11 (de la un strat mai rapid la unul mai lent) transportă un impuls $mv_x(\lambda)$ la stratul cu $z = 0$, iar acelea care se deplasează din stânga transportă $mv_x(-\lambda)$ la acelaşi strat. Dacă se presupune că densitatea este uniformă (o aproximare), atunci numărul de impacturi pe unitatea de suprafaţă şi în unitatea de timp la o fereastră imaginară este $\frac{1}{4}\mathcal{N}\bar{c}$. Moleculele dinspre dreapta transportă, în medie:

$$mv_x(\lambda) = mv_x(0) + m\lambda\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z}\right)_0$$

în timp ce moleculele dinspre stânga aduc un impuls de:

$$mv_x(-\lambda) = mv_x(0) - m\lambda\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z}\right)_0$$

Deci, fluxul net al impulsului în direcţia z este:

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

$$J = \frac{1}{4}\mathcal{N}\,\bar{c}\left\{\left[mv_x(0) - m\lambda\left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0\right] - \left[mv_x(0) + m\lambda\left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0\right]\right\}$$

$$= -\frac{1}{2}\mathcal{N} m\lambda\,\bar{c}\left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0$$

Se observă că fluxul este proporţional cu gradientul de viteză. Prin compararea acestei expresii cu ec. 7, şi înmulţind cu $\frac{2}{3}$ (ca şi la alte fenomene de transport), se poate identifica coeficientul de viscozitate, de forma:

$$\eta = \frac{1}{3}\mathcal{N} m\lambda\,\bar{c}$$

Ca şi în cazul conductibilităţii termice, viscozitatea este independentă de presiune. Astfel $\lambda \propto 1/p$ şi $[A] \propto p$, implicând o dependenţă $\eta \propto \bar{c}$, adică o independenţă de p. Explicaţia fizică este aceeaşi ca la conducţia termică: sunt disponibile mai multe molecule pentru transportul de impuls, dar ele se deplasează pe o distanţă mică, datorită scurtării drumului liber mediu. Un rezultat neaşteptat este că, deoarece $\bar{c} \propto T^{\frac{1}{2}}$, coficientul de viscozitate este proporţional cu $T^{\frac{1}{2}}$, deci viscozitatea gazelor *creşte* cu temperatura. Această comportare este explicabilă, dacă ne amintim că la temperaturi mari moleculele se deplasează mai rapid, astfel că fluxul de impuls este mai mare.[3]

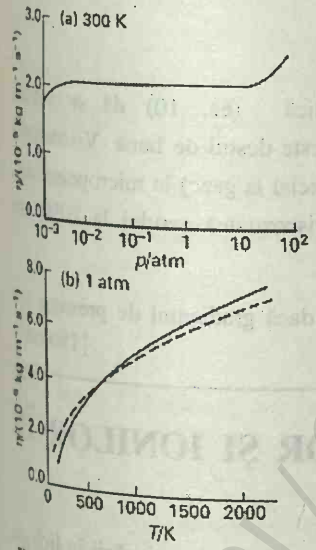


Fig. 24.12. Rezultate experimentale pentru: a) dependenţa de presiune a viscozităţii argonului; b) dependenţa de temperatură. Curba întreruptă reprezintă valori calculate. Concordanţa dintre valorile experimentale şi calculate justifică evaluarea diametrului de ciocnire din măsurători de viscozitate.

Există două tehnici importante pentru măsurarea viscozităţii gazelor. O tehnică depinde de viteza de amortizare a oscilaţiilor torsionale ale unui disc suspendat. Perioada de înjumătăţire a scăderii oscilaţiei depinde de viscozitate şi construcţia aparatului, de aceea este necesară o calibrare. Cealaltă metodă se bazează pe **legea lui Poiseuille**, referitoare la viteza de curgere a unui fluid printr-un tub de rază r:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{(p_1^2 - p_2^2)\pi r^4}{16\, l\, \eta\, p_0} \qquad (11)$$

unde V este volumul care curge, p_1 şi p_2 sunt presiunile la fiecare capăt al tubului de lungime l, iar p_0 este presiunea la care se măsoară volumul.

Astfel de măsurători confirmă că viscozităţile gazelor sunt independente de presiune pe un domeniu larg. De exemplu, pentru argon între 10^{-3} atm şi 10^2 atm, rezultatele sunt prezentate în Fig. 24.12; se observă că η este constant de la circa 0,01 atm la 20 atm. Măsurătorile confirmă de asemenea (pe un domeniu restrâns) dependenţa de $T^{\frac{1}{2}}$. Linia întreruptă din figură arată valorile calculate utilizând $\sigma = 22 \times 10^{-20}$ m^2, corespunzând unui diametru de ciocnire de 260 pm, în contrast cu diametrul van der Waals de 335 pm obţinut

---

[3] Cum se va vedea în §24.6., viscozitatea unui lichid *scade* cu temperatura, deoarece trebuie să fie anihilate interacţiunile moleculare.

din densitatea solidului. Este o concordanţă destul de bună, considerând simplitatea modelului şi neglijarea forţelor intermoleculare.

Exemplul 24.5. *Măsurarea viscozităţii utilizând metoda Poiseuille*

Se realizează un experiment de curgere bazat pe relaţia Poiseuille pentru a măsura viscozitatea aerului la 298 K. O cantitate de gaz se scurge printr-un tub de 100 cm lungime şi diametru interior de 1,00 mm. La un capăt există o presiune de 765 Torr, iar la celălalt, unde s-a măsurat volumul, de 760 Torr. S-a determinat un volum de 90,2 cm^3 care a trecut prin tub în 100 s. Cât este viscozitatea aerului la această temperatură?

Metoda. Se foloseşte ec. 11, după convertirea presiunilor în pascali, pe baza relaţiei 1 Torr = 133,3 Pa.

Rezolvare. Viteza de curgere este:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{90{,}2\ \text{cm}^3}{100\ \text{s}} = 9{,}02 \times 10^{-7}\ \text{m}^3\text{s}^{-1}$$

Deoarece

$$p_1^2 - p_2^2 = 1{,}355 \times 10^8\ \text{Pa}^2$$

şi

$$\frac{\pi r^4}{16\, l p_0} = 1{,}21 \times 10^{-19}\ \text{N}^{-1}\text{m}^5$$

rezultă din ec. 11 o valoare $\eta = 1{,}8 \times 10^{-5}\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

Comentariu. Expresia dedusă prin teoria cinetică (ec. 10) dă o valoare $\eta = 1{,}4 \times 10^{-5}\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-1}$, astfel încât concordanţa este destul de bună. Viscozităţile sunt adeseori exprimate în centipoise (cP) sau (în special la gaze) în micropoise (μP), relaţia de conversie fiind 1 $\text{cP} = 10^{-3}\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-1}$; viscozitatea aerului la 20°C este 180 μP.

Exerciţiul E24.5. Ce volum de gaz s-ar fi colectat dacă gradientul de presiune s-ar dubla, celelalte condiţii rămânând constante ? [180 cm^3]

MIŞCAREA MOLECULELOR ŞI IONILOR ÎN LICHIDE

O primă etapă în tratarea problemei mult mai dificile a mişcării în lichide va fi discutarea structurii unui lichid simplu. Apoi, atenţia se va îndrepta către un tip simplu de mişcare prin lichide, aceea a ionilor, şi se va vedea ce informaţii se pot folosi din această mişcare pentru a deduce comportarea speciilor neîncărcate electric.

24.5. Structura lichidelor

Discutarea solidelor se bazează pe structurile foarte ordonate ale cristalelor perfecte. Punctul de plecare în discutarea gazelor este distribuţia

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

total haotică a moleculelor unui gaz perfect. Lichidele se plasează între aceste două extreme: există o oarecare ordonare de rază scurtă, dar o mică ordonare de lungă distanţă.

Funcţia de distribuţie radială

Particulele unui lichid sunt menţinute împreună datorită forţelor intermoleculare, iar energiile lor cinetice sunt comparabile cu energiile lor potenţiale. Ca rezultat, întreaga structură este foarte mobilă. Descrierea matematică a poziţiilor medii este exprimată prin **funcţia de distribuţie radială** g; această funcţie este definită astfel că $gr^2\,dr$ reprezintă probabilitatea ca o moleculă să se găsească în intervalul dr la o distanţă r de molecula de referinţă.

Într-un cristal perfect, g este un şir periodic de segmente verticale, reprezentând poziţia precisă (în absenţa defectelor şi a mişcării termice) pe care o au particulele la anumite distanţe. Acestă regularitate se continuă până la muchiile cristalului, astfel că se spune că un cristal are o **ordonare de lungă distanţă**. Când cristalul se topeşte, ordinea de lungă distanţă se distruge şi, la o distanţă îndepărtată de o particulă de referinţă, există o probabilitate egală de a găsi o a doua particulă. În apropiere, vecinii cei mai apropiaţi ar putea adopta aproximativ aceleaşi poziţii relative ca şi în cristal, şi, dacă sunt împinse de molecule nou venite, noile molecule ar putea adopta poziţiile lor vacante. Este deci posibil să se detecteze o sferă a vecinilor cei mai apropiaţi la o distanţă r_1 şi încă o sferă, a vecinilor imediat următori, la r_2. Existenţa acestei **ordonări de distanţă scurtă** presupune că funcţia de distribuţie radială este de aşteptat să oscileze la distanţe scurte cu un maxim la r_1, un maxim mai mic la r_2 şi posibil încă unele maxime mai departe.

Forma funcţiei de distribuţie radiale poate fi determinată prin difracţie de raze X, pentru că g poate fi dedus din spectrele difuze de difracţie, caracteristice lichidelor, în acelaşi mod în care se obţine structura cristalului din difracţia de raze X a cristalelor. Configuraţiile de structură locală arătate în exempul din Fig 24.13 (pentru apă) sunt neîndoielnice. O analiză atentă arată că o moleculă de H_2O este înconjurată de alte molecule în vârfurile unui tetraedru, similar cu aranjamentul în gheaţă (Fig. 21.33). Forma lui g la 100°C indică faptul că forţele intermoleculare (în acest caz legăturile de hidrogen extinse) sunt destul de puternice pentru a afecta structura locală chiar la temperatura de fierbere.

Calculul lui g

Deoarece funcţia de distribuţie radială poate fi calculată pe baza unor ipoteze despre forţele intermoleculare, ea poate fi utilizată ca test pentru teoriile structurii lichidelor. Totuşi, chiar un fluid considerat ca format din sfere rigide, fără interacţiuni atractive, (o colecţie de bile într-un recipient), dă o funcţie care oscilează în apropiere de origine (Fig. 24.14), iar unul din

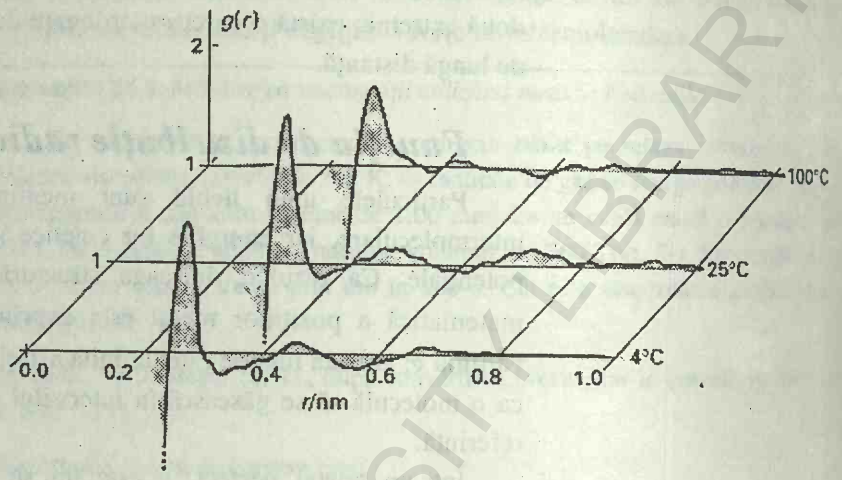


Fig. 24.13. Funcţia de distribuţie radială a atomilor de oxigen în apă lichidă la trei temperaturi. De notat, extinderea care apare când temperatura creşte. (A. H. Narten, M. D. Danford şi H. A. Levy, *Discuss. Faraday Soc.* **43**, 97 (1967).)

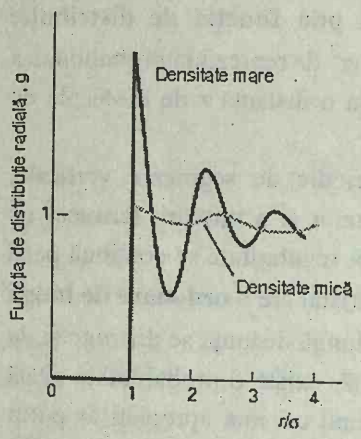


Fig. 24.14. Funcţia de distribuţie radială la o simulare a unui lichid format din sfere rigide impenetrabile (bile).

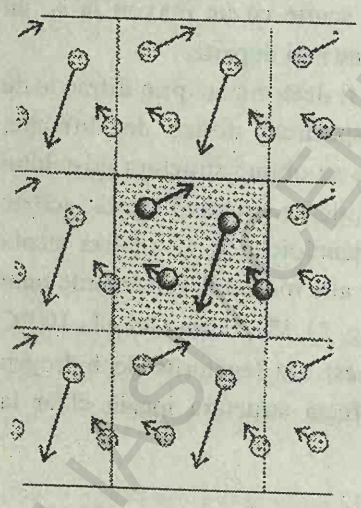


Fig. 24.15. Într-o simulare a dinamicii moleculare în două dimensiuni se folosesc condiţii la limită periodice; când o particulă părăseşte celula, imaginea sa în oglindă intră prin faţa opusă.

factorii care influenţează (şi uneori predomină în) structura lichidului este problema geometrică a împachetării sferelor rigide. Într-adevăr, un lichid alcătuit din sfere rigide prezintă o mai pronunţată comportare oscilatorie la o temperatură dată decât orice alt tip de lichid. Partea atractivă a potenţialului modifică acestă structură de bază, dar uneori destul de slab. Unul din motivele de dificultate a descrierii teoretice a lichidelor este importanţa ambelor componente ale potenţialului, atât cel atractiv cât şi cel repulsiv (miezul rigid).

Există mai multe căi de evaluare a potenţialului intermolecular în cazul lui *g*. În metodele numerice se alege o incintă cu 10^3 particule (numărul creşte când computerul este mai performant) şi restul lichidului este simulat prin înconjurarea incintei cu replici identice cu celula originală (Fig. 24.15). Astfel, ori de câte ori o particulă părăseşte celula prin una din feţe, copia sa va pătrunde prin faţa opusă, astfel ca numărul total să rămână constant.

Metoda Monte Carlo

În metoda Monte Carlo particulele din cutie sunt amestecate la distanţe mici, dar întâmplătoare şi se calculează energia potenţială utilizând una din formele potenţialului intermolecular discutate în capitolul 22. Noua configuraţie poate sau nu să fie acceptată, în funcţie de următoarele reguli:

(1) Dacă energia potenţială nu este mai mare ca înainte de schimbare, atunci configuraţia este acceptată.

(2) Dacă energia potenţială este mai mare ca înainte de schimbare, configuraţia este acceptată sau nu, cu o probabilitate de acceptare proporţională cu $e^{-\Delta V_N/kT}$, unde ΔV_N este variaţia energiei potenţiale totale a celor N particule din cutie.

Se poate arăta că acest procedeu asigură probabilitatea apariţiei unei configuraţii la echilibru, proporţională cu factorul Boltzmann $e^{-V_N/kT}$. Configuraţiei generate în acest mod i se analizează simplu valoarea lui *g*, prin

evaluarea numărului de perechi de particule la o distanţă r şi se mediază rezultatul pe întregul set de configuraţii.

Dinamica moleculară

În abordarea **dinamicii moleculare** comportarea unui aranjament iniţial este urmărită prin calcularea traiectoriilor tuturor particulelor aflate sub influenţa potenţialelor intermoleculare. Pe baza legilor lui Newton se poate prevedea poziţia fiecărei particule după un interval de timp scurt (circa 10^{-15} s, interval mai mic decât timpul mediu dintre două ciocniri). Calculul se repetă pentru zeci de mii de astfel de etape. Procedeul dă o serie de imagini instantanee asupra lichidului, iar g poate fi calculat ca mai sus.

Odată ce este evaluat, g poate fi folosit pentru a calcula proprietăţile termodinamice ale lichidelor. De exemplu, contribuţia la energia internă a unui potenţial intermolecular bazat pe interacţiuni perechi este dată de integrala:

$$U = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty g\, V_2 r^2\, \mathrm{d}r \qquad (12)$$

Aceasta înseamnă o energie potenţială medie ponderată cu $g(r)r^2\,\mathrm{d}r$, care reprezintă probabilitatea ca o pereche de particule să fie distanţate la valori între r şi $r + \mathrm{d}r$. Asemănător, contribuţia interacţiunii perechilor la presiune este dată de:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 - \frac{2\pi N}{kTV}\int_0^\infty g\left\{r\left(\frac{\mathrm{d}V_2}{\mathrm{d}r}\right)\right\} r^2\,\mathrm{d}r \qquad (13)$$

Mărimea $r(\mathrm{d}V_2/\mathrm{d}r)$ se numeşte **virial** (de aici termenul de "ecuaţie virială de stare").

Cristale lichide

1

Un fapt care face calculul mai dificil este posibilitatea ca între molecule să existe interacţiuni cu o anizotropie însemnată. Un caz extrem de anizotropie duce la apariţia unei **mezofaze**, o fază intermediară între solid şi lichid.

O mezofază poate apare când moleculele au o anizotropie înaltă, ca de exemplu formă lungă şi subţire ca în schema (**1**), sau formă de disc. Când substanţa solidă se topeşte, se poate reţine ordonarea de distanţă lungă caracteristică solidului; noua fază poate fi un **cristal lichid**, având ordonare imperfectă pe distanţă lungă într-o direcţie, dar şi o ordine de poziţie şi de orientare în altă direcţie (Fig. 24.16). Un tip de ordonare de distanţă lungă reţinută de lichid o prezintă **faza smectică** în care moleculele se aliniază în straturi. Altor materiale, precum şi unor cristale lichide smectice la temperaturi mari, le lipseşte structura stratificată, dar au orientare paralelă; această mezofază este denumită **fază nematică**. În **faza colesterică** moleculele se plasează în straturi între care există mici diferenţe de orientare. De fapt, ele formează o structură elicoidală, cu un pas care depinde de

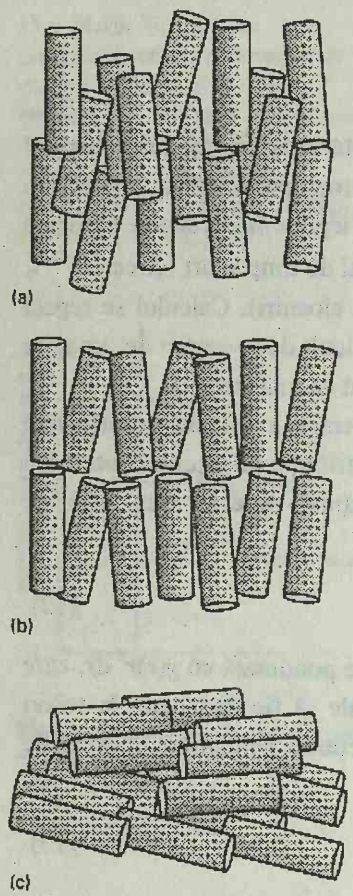


Fig. 24.16. Aranjarea moleculelor în (a) faza nematică, (b) faza smectică şi (c) faza colesterică; aşezarea în straturi dă un aranjament elicoidal al moleculelor.

Tabelul 24.3. Viscozităţi ale lichidelor la 298 K, η / (10^{-3} kg m^{-1} s^{-1})

Benzen	0,601
Mercur	1,53
Pentan	0,224
Apă*	0,891

* Viscozitatea apei corespunde valorii 0,891 cP.

temperatură. Ca rezultat, cristalele lichide colesterice produc difracţia luminii şi au culori care depind de temperatură. Proprietăţile optice puternic anizotrope ale cristalelor lichide nematice şi răspunsul lor la influenţa câmpului electric stau la baza folosirii lor ca display-uri pentru calculatoare şi ceasuri electronice digitale.

Deşi există multe materiale cristaline lichide, se întâlneşte adesea o dificultate referitor la domeniul de temperatură de interes tehnologic în existenţa unei mezofaze. Pentru a depăşi această dificultate se recomandă amestecuri de materiale. Un exemplu de acest tip de diagramă de fază este dat în figura 24.17. Cum se poate observa, mezofaza există pe un domeniu mai larg de temperatură decât oricare dintre materialele cristaline lichide pure.

24. 6. Mişcarea moleculară în lichide

Mişcarea moleculelor în lichide poate fi studiată experimental printr-o varietate de metode. Măsurătorile de timp de relaxare în RMN şi RES (§18.5) pot fi interpretate prin mobilităţile particulelor şi au fost utilizate pentru a demonstra că unele tipuri de molecule se rotesc într-o serie de trepte mici (5°), iar altele se rotesc brusc, cu aproape 1 radian (57°) la fiecare treaptă. O altă tehnică importantă este **difuzia neelastică de neutroni**, care oferă informaţii detaliate despre mişcarea particulelor.

Mai valoroase decât aceste experimente sunt măsurătorile de viscozitate (câteva valori sunt date în tabelul 24.3). Spre deosebire de gaze, dacă o moleculă se deplasează în lichid, ea trebuie să se elibereze de vecini. În consecinţă, o moleculă se deplasează numai dacă posedă o energie minimă. Probabilitatea ca o moleculă să aibă cel puţin o energie, E_a, este proporţională cu $e^{-E_a/RT}$, astfel că mobilitatea moleculelor în lichid trebuie să urmeze acest tip de dependenţă de temperatură. Deoarece coeficientul de viscozitate, η, este invers proporţional cu mobilitatea particulelor, este de aşteptat ca:

$$\eta \propto e^{E_a/RT} \qquad (14)$$

Această dependenţă arată că viscozitatea va descreşte exponenţial cu temperatura. O astfel de variaţie s-a găsit experimental în domenii de temperatură suficient de mici (Fig. 24.18).

O problemă în interpretarea măsurătorilor de viscozitate este că modificarea densităţii lichidului când este încălzit aduce o contribuţie însemnată la variaţia cu temperatura a viscozităţii. Astfel, dependenţa de temperatură a viscozităţii, la volum constant, când densitatea este constantă, este mai mică decât la presiune constantă. Forţele intermoleculare în lichid determină mărimea lui E_a, dar problema calculării este extrem de dificilă şi încă nerezolvată complet.

O înţelegere mai avansată a naturii mişcării moleculare poate fi obţinută studiind mişcarea ionilor în soluţie, pentru că ei pot fi dirijaţi în soluţie prin aplicarea unei diferenţe de potenţial între doi electrozi. Prin studierea transportului prin soluţiile de electroliţi este posibil să interpretăm fenomenele

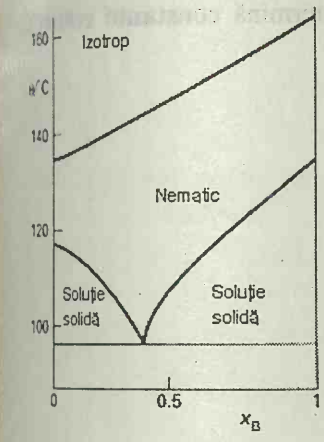


Fig. 24.17. Diagrama de fază la 1 atm pentru un sistem binar de două materiale cristaline lichide, 4,4'-dimetoxiazobenzen (A) şi 4,4'-dietoxiazobenzen (B).

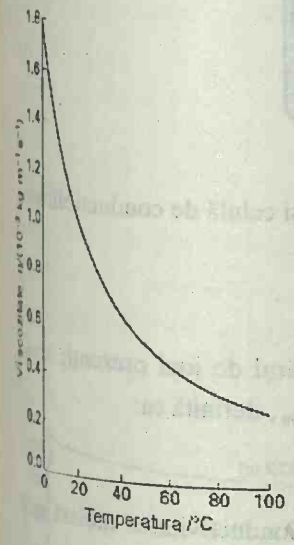


Fig. 24.18. Dependenţa experimentală a viscozităţii apei de temperatură. Când temperatura creşte, un număr mai mare de molecule reuşesc să învingă bariera de potenţial impusă de vecini şi astfel, lichidul devine mai fluid. Graficul lui η în funcţie de $1/T$ este o dreaptă cu o pantă pozitivă.

care au loc şi, în câteva cazuri, să extrapolăm concluziile la specii care sunt molecule neutre.

Mişcarea ionilor în prezenţa unui câmp electric este simplă (atât timp cât nu sunt cerute detalii) din cauza deplasării uniforme prin solvent către un electrod sau altul. Se va vedea că forţa ce acţionează asupra ionilor poate fi privită ca un caz particular al unei forţe generalizate. Formularea acestei forţe generalizate ne permite să discutăm mişcarea ionilor şi moleculelor neutre mai detaliat şi astfel să descriem difuzia lor prin soluţie în absenţa câmpurilor electrice. În capitolele următoare se vor discuta vitezele reacţiilor chimice, care depind de migraţia particulelor în diferite medii.

24.7. Conductibilitatea soluţiilor de electroliţi

Mărimea fundamentală măsurată pentru a studia mişcarea ionilor este rezistenţa electrică a soluţiei. Tehnica standard se bazează pe conectarea unei **celule de conductibilitate** (Fig. 24.19) într-unul din braţele unei punţi şi determinarea punctului de nul. Puntea se alimentează cu un curent alternativ, deoarece curentul continuu ar produce electroliză sau **polarizare**, ambele ducând la modificarea compoziţiei în stratul de soluţie în contact cu electrozii. Utilizarea unui curent alternativ (de obicei cu o frecvenţă de circa 1 kHz) previne aceste procese prin faptul că sarcina care apare la prima jumătate a ciclului este anulată în timpul celei de-a doua jumătăţi (dacă reacţia este reversibilă şi posibilă cinetic).

Conductanţa şi conductivitatea

Conductanţa G a unei soluţii este inversa **rezistenţei** R: cu cât este mai scăzută rezistenţa unei soluţii, cu atât mai mare este conductanţa. Deoarece rezistenţa electrică este exprimată în ohmi, Ω, conductanţa este exprimată în Ω^{-1}, notat şi mho, dar numit acum **siemens**: $1S = 1\Omega^{-1}$.

Rezistenţa unei probe creşte cu lungimea l şi scade cu aria secţiunii transversale A:

$$R = \rho \frac{l}{A} \tag{15}$$

Constanta de proporţionalitate ρ se numeşte **rezistivitate**. **Conductivitatea electrică** κ este inversa rezistivităţii:

$$R = \frac{1}{\kappa} \times \frac{l}{A}, \text{ deci } \kappa = \frac{l}{RA} \tag{16}$$

Cu rezistenţa în ohmi şi lungimea în metri, rezultă pentru κ unitatea siemens pe metru, S m^{-1}; uneori este mai convenabilă unitatea S cm^{-1}.

Nu se recomandă totuşi să se calculeze conductivitatea direct din rezistenţa probei şi din dimensiunile l şi A ale celulei, deoarece distribuţia curentului este complicată. În practică, mai întâi celula este calibrată prin umplerea cu o probă etalon (tipic o soluţie apoasă de clorură de potasiu) de

conductivitate cunoscută, κ^*; cu aceasta se determină **constanta celulei** C, din relaţia:

$$\kappa^* = \frac{C}{R^*}$$

unde R^* este rezistenţa soluţiei etalon.

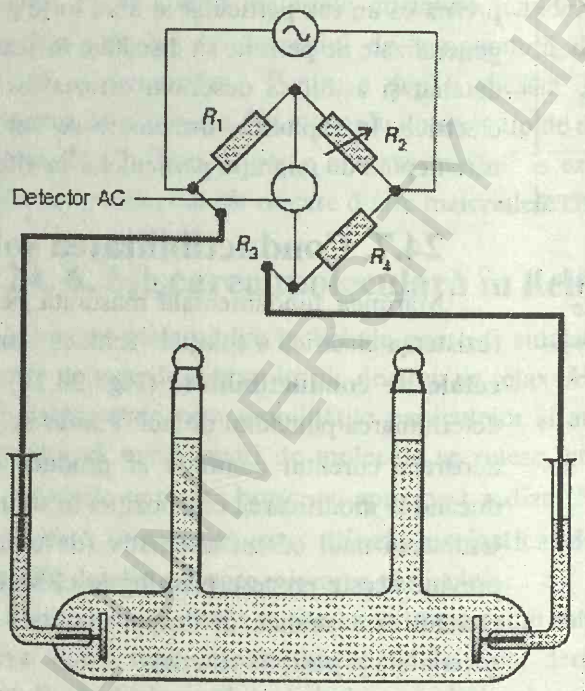


Fig. 24.19. Conductivitatea unei soluţii de electrolit se măsoară prin conectarea celulei la un braţ al punţii de rezistenţe. Punctul de nul este obţinut când este satisfăcută egalitatea: $R_1/R_2 = R_3/R_4$ (în practică, deoarece se lucrează în curent alternativ, există o relaţie similară, dar cu impedanţe în loc de rezistenţe).

Dacă soluţia de analizat are o rezistenţă R în aceeaşi celulă de conductibilitate, conductivitatea va fi:

$$\kappa = \frac{C}{R}$$

Conductivitatea unei soluţii depinde de numărul de ioni prezenţi; acest fapt justifică introducerea conductivităţii molare, Λ_m, definită ca:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \qquad (17)$$

unde c este concentraţia molară a electrolitului. Conductivitatea molară este exprimată[4] uzual în siemens centimetri pătraţi pe mol (S cm^2 mol^{-1}).

Exemplul 24.6. *Calculul conductivităţii molare a unei soluţii*

Conductivitatea molară a unei soluţii 0,100 M KCl (aq) la 298 K este 129 S cm^2 mol^{-1}. Rezistenţa măsurată a unei celule de conductivitate a fost 28,44 Ω. Când aceeaşi

[4] Conductivitatea se exprimă în S cm^{-1} şi concentraţia molară în mol L^{-1}, astfel că relaţia practică este

$$\Lambda_m = 1000 \times \frac{\kappa\ /(\text{S cm}^{-1})}{c\ /(\text{mol L}^{-1})}\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

celulă conţine o soluţie 0,0500 M NaOH (aq) rezistenţa este de 31,60 Ω. Să se calculeze conductivitatea molară a NaOH (aq) la concentraţia respectivă.

Metoda. Mai întâi trebuie să se determine constanta celulei şi apoi, cu această constantă şi cu rezistenţa dată se calculează conductivitatea soluţiei testate. conductivitatea molară se determină prin împărţirea la concentraţia molară.

Rezolvare. Conductivitatea soluţiei 0,100 M KCl (aq), care conţine $1,00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} KCl (corespunzând la $1,00 \times 10^{-4}$ mol cm^{-3}) este:

$$\kappa = \Lambda_m c = 129 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \times (1,00 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3})$$
$$= 1,29 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$$

Rezultă constanta celulei

$$C = 1,29 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} \times 28,44 \ \Omega = 0,367 \text{ cm}^{-1}$$

Prin urmare, pentru soluţia NaOH (aq):

$$\kappa = \frac{C}{R} = \frac{0,367 \text{ cm}^{-1}}{31,60 \ \Omega} = 1,16 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$$

Conductivitatea molară a aceleiaşi soluţii este deci:

$$\Lambda_m = \frac{1,16 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}}{5,00 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}} = 232 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

Comentariu. Este recomandabil să se calibreze celulele cu soluţii având conductanţe apropiate de conductanţa probei care se testează.

Exerciţiul E24.6. Se foloseşte aceeaşi celulă pentru studiul soluţiei 0,100 M NH_4Cl (aq) şi se măsoară o rezistenţă de 28,50 Ω. Să se calculeze conductivitatea molară a NH_4Cl (aq) la această concentraţie. [129 S cm^2 mol^{-1}]

Conductivitatea molară a unui electrolit ar trebui să fie independentă de concentraţie, spre deosebire de κ, care e proporţională cu concentraţia. Totuşi, în practică, conductivitatea molară variază cu concentraţia. Unul din motive este că numărul de ioni din soluţie nu este întotdeauna proporţional cu concentraţia. De exemplu, concentraţia ionilor într-o soluţie de acid slab depinde de concentraţia molară după o relaţie complicată, astfel că la dublarea concentraţiei molare nu se dublează numărul de ioni. Un alt motiv îl reprezintă interacţiunea puternică dintre ioni, de aceea conductivitatea soluţiei nu este exact proporţională cu numărul de ioni prezenţi.

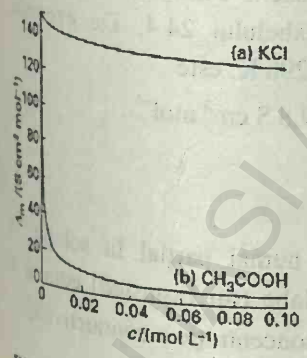


Fig. 24.20. Dependenţa de concentraţie a conductivităţilor molare pentru (a) un electrolit tare şi (b) un electrolit slab.

Măsurarea dependenţei de concentraţie a conductivităţilor molare arată că există două clase de electroliţi. Caracteristica unui **electrolit tare** este uşoara scădere a conductivităţii molare cu concentraţia (Fig. 24.20). Din aceeaşi figură se observă că un **electrolit slab** are conductivităţi molare cu valori de acelaşi ordin de mărime la concentraţii apropiate de zero, dar prezintă o scădere bruscă atunci când concentraţia creşte. Încadrarea într-o clasă sau alta depinde de solventul utilizat, precum şi de solut; clorura de litiu,

BUCUREŞTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

spre exemplu, este un electrolit tare în apă, dar un electrolit slab la dizolvarea în propanonă.

Electroliţi tari

Electroliţii tari sunt substanţe total ionizate în soluţie; în această clasă se includ solidele ionice şi acizii tari. Ca rezultat al ionizării complete, concentraţia ionilor în soluţie este proporţională cu concentraţia electrolitului adăugat.

Într-o serie de măsurători sistematice efectuate în secolul XIX, Friedrich Kohlrausch a arătat că, la concentraţii mici, conductivităţile molare ale electroliţilor tari variază cu radicalul concentraţiei:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - \mathscr{K} c^{\frac{1}{2}} \qquad (18)$$

Această variaţie este numită **legea lui Kohlrausch**. Constanta Λ_m° este **conductivitatea molară limită**, respectiv conductivitatea molară la concentraţie tinzând către zero (când ionii nu mai interacţionează unul cu altul.) Constanta $\mathscr{K}$ este un coeficient ce depinde de stoichiometria electrolitului (de exemplu, dacă este de forma MA, sau M_2A, etc.)

Kohlrausch a putut să confirme că Λ_m° poate fi exprimat ca suma contribuţiilor ionilor individuali. Dacă se notează cu λ_+ conductivitatea molară limită a cationilor şi cu λ_- – a anionilor, atunci **legea migraţiei independente a ionilor, a lui Kohlrausch**, este:

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_- \qquad (19)^\circ$$

unde ν_+ şi ν_- sunt numerele de cationi şi anioni rezultate prin disocierea unei molecule a electrolitului (de exemplu, $\nu_+ = \nu_- = 1$ pentru HCl, NaCl, şi $CuSO_4$, dar $\nu_+ = 1$ şi $\nu_- = 2$ pentru $MgCl_2$). Acest rezultat simplu, care poate fi înţeles pe baza faptului că ionii se comportă independent la concentraţie limită tinzând către zero, ne permite să deducem conductivitatea molară limită a oricărui electrolit tare, din datele tabelului 24.4. De exemplu, conductivitatea molară limită a $BaCl_2$ în apă, la 298 K, este

$$\Lambda_m^\circ = (127{,}2 + 2 \times 76{,}3)\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1} = 279{,}8\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}$$

Tabelul 24.4. Conductivităţi ionice limită în apă la 298 K, $\lambda/(\text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1})$

H^+	349,6	OH^-	199,2
Na^+	50,1	Cl^-	76,3
K^+	73,5	Br^-	78,1
Zn^{2+}	105,6	SO_4^{2-}	160,0

Electroliţi slabi

Electroliţii slabi sunt substanţe ionizate numai parţial în soluţie. În această clasă se includ acizii slabi şi bazele slabe (tip Brønsted) cum ar fi CH_3COOH şi NH_3. Dependenţa pronunţată de concentraţie a conductivităţilor lor rezultă din echilibrul:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{a(H_3O^+)a(A^-)}{a(HA)}$$

care se deplasează spre dreapta la concentraţii molare joase.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Conductivitatea depinde de numărul de ioni din soluţie, respectiv de **gradul de ionizare α al electrolitului**. Conform definiţiei gradului de ionizare, pentru un acid HA de concentraţie *c*, la echilibru:

$$[H_3O^+] = \alpha c \qquad [A^-] = \alpha c \qquad [HA] = (1-\alpha)\, c$$

Dacă se presupun coeficienţii de activitate egali cu 1, constanta de aciditate rezultă:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \tag{20}$$

Gradul de ionizare pentru o concentraţie *c* se obţine prin rearanjarea expresiei (20) într-o ecuaţie de gradul doi în α, astfel că se ajunge la soluţia :

$$\alpha = \frac{K_a}{2c}\left\{\left(1+\frac{4c}{K_a}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right\} \tag{21}$$

Dacă se notează cu Λ_m' conductivitatea molară a unui electrolit ipotetic total ionizat, atunci, deoarece numai o fracţiune α este în realitate prezentă ca ioni în soluţie, conductivitatea molară măsurată, Λ_m este dată de:

$$\Lambda_m = \alpha\, \Lambda_m'$$

cu α dat de ec. 21. Când concentraţia ionilor în soluţie este foarte scăzută, se poate exprima Λ_m' prin valoarea lui limită şi se poate scrie:

$$\Lambda_m = \alpha\, \Lambda_m^\circ \tag{22}$$

Exemplul 24.7. *Utilizarea măsurătorilor de conductivitate pentru determinarea pK_a*

S-a măsurat rezistenţa unei soluţii 0,0100 M CH_3COOH (aq) la 298 K în aceeaşi celulă ca în exemplul 24.6, şi s-a găsit valoarea 2220 Ω. Să se găsească gradul de ionizare al acidului la această concentraţie şi la acest pK_a.

Metoda. Pentru a calcula K_a, este necesară valoarea lui α, care poate fi obţinută din raportul dintre Λ_m (obţinut utilizând constanta celulei determinată în exemplul 24.6.) şi Λ_m° (obţinut din datele din tabelul 24.4).

Rezolvare. Utilizând constanta celulei $C = 0{,}367\ \text{cm}^{-1}$ se găseşte $\Lambda_m = 16{,}5\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}$. Din datele din tabelul 24.4 se găseşte $\Lambda_m^\circ = 390{,}5\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}$. Se obţine $\alpha = 0{,}0423$. Constanta de aciditate rezultă prin înlocuirea acestei valori a lui α în ec. 20, şi este $1{,}9 \times 10^{-5}$, respectiv $pK_a = 4{,}72$.

Comentariu. Valoarea termodinamică a lui pK_a se obţine prin repetarea determinării în soluţii cu diferite concentraţii şi extrapolând la concentraţie zero.

Exerciţiul E24.7. S-a măsurat o valoare de 444 Ω pentru rezistenţa electrică a unei soluţii 0,0250 M HCOOH (aq) în aceeaşi celulă de conductibilitate; să se evalueze pK_a pentru acest acid. [3,74]

Odată ce se cunoaşte K_a, se poate folosi ec. 21 pentru a prevedea dependenţa de concentraţie a conductivităţii molare. Rezultatul este în acord foarte bun cu rezultatele experimentale prezentate în Fig. 24.20. Pe de altă

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

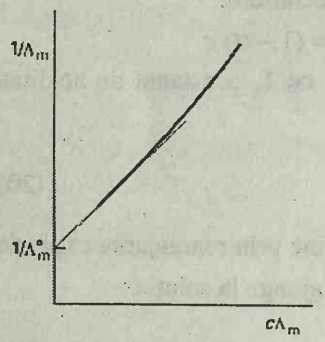


Fig. 24.21. Grafic folosit pentru a determina valoarea limită a conductivităţii molare a soluţiei prin extrapolarea la concentraţie zero.

parte, se poate utiliza dependenţa de concentraţie a lui Λ_m în măsurătorile conductanţei molare limită. Este destul de uşor de aranjat expresia lui K_a în forma:

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha\, c}{K_a}$$

Astfel, pe baza relaţiei 21 se obţine **legea diluţiei a lui Ostwald**:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\circ} + \frac{\Lambda_m\, c}{K_a \left(\Lambda_m^\circ\right)^2} \tag{23}$$

Relaţia sugerează un procedeu pentru determinarea conductivităţii molare limită a soluţiei, respectiv o reprezentare grafică $1/\Lambda_m$ funcţie de $c\Lambda_m$, care prin extrapolare la $c = 0$ va da $1 / \Lambda_m^\circ$ (Fig. 24.21).

24.8. Mobilităţile ionilor

În interpretarea măsurătorilor de conductivitate trebuie explicat de ce ionii se mişcă cu diferite viteze, de ce au diferite conductivităţi molare şi de ce conductivităţile molare ale electroliţilor tari scad cu radicalul concentraţiei. Conceptul central care se acceptă este cel conform căruia cu cât mobilitatea ionilor în soluţie este mai mare, cu atât contribuţia ei la conductivitate este mai mare.

Viteza de deplasare liberă

Dacă $\Delta\phi$ este diferenţa de potenţial între doi electrozi aflaţi la o distanţă l, ionii trec printr-un câmp electric uniform de intensitate:

$$\mathscr{E} = \frac{\Delta\phi}{l}$$

Într-un astfel de câmp, un ion încărcat[5] cu sarcina ze este supus unei forţe

$$\mathscr{F} = ze\mathscr{E} = \frac{z\, e\, \Delta\phi}{l}$$

Astfel, un cation răspunde prin accelerare spre electrodul negativ, în timp de anionul se deplasează accelerat spre electrodul pozitiv. Totuşi, dacă ionul se deplasează într-un solvent, el suferă o forţă de frecare $\mathscr{F}'$, proporţională cu viteza sa. Dacă se presupune că se aplică chiar la scară microscopică formula Stokes (ec. 23.10) pentru o sferă de rază a şi viteza s (datele de rezonanţă magnetică sugerează că această forţă este cel puţin de acelaşi ordin de mărime cu $\mathscr{F}$), atunci se poate scrie pentru această forţă de frânare:

$$\mathscr{F}' = f s \text{ unde } \qquad f = 6\pi\eta a$$

[5] În acest capitol nu se consideră semnul sarcinii pentru a evita complicaţii de notaţie.

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Cele două forţe acţionează în direcţii opuse, astfel că ionul capătă o **viteză de deplasare liberă** când forţa de accelerare $\mathscr{F}$ este compensată de forţa viscoasă $\mathscr{F}'$. Forţa netă este zero ($\mathscr{F} = \mathscr{F}'$) când

$$s = \frac{ze\mathscr{E}}{f} \tag{24}$$

Deoarece viteza de deplasare liberă influenţează substanţial viteza cu care sarcina este transportată, este de aşteptat pentru conductibilitate să scadă cu creşterea viscozităţii soluţiei şi dimensiunilor ionului. Experimentele confirmă aceste predicţii pentru ionii voluminoşi (cum ar fi R_4N^+ sau RCO_2^-) dar nu pentru ionii de dimensiuni mici. De exemplu, conductivităţile molare ale ionilor alcalini cresc de la Li^+ la Cs^+ (tabelul 24.4), deşi razele ionice cresc. Acest paradox se poate explica prin faptul că raza a în formula Stokes este o **rază hidrodinamică** a ionului, raza lui efectivă în soluţie ţinând cont şi de toate moleculele de H_2O pe care le transportă în sfera lui de hidratare. Ionii mici au un câmp electric mai intens decât cei cu dimensiuni mari[6] , astfel că sunt mai hidrataţi. În consecinţă, un ion cu rază ionică mică poate avea o rază hidrodinamică mărită, deoarece antrenează multe molecule de solvent în timpul migrării. Totuşi moleculele de apă din sfera de hidratare sunt adesea foarte labile, studiile prin RMN şi cu izotopi arătând că schimbul între sfera de coordinare a ionului şi solvent este foarte rapid.

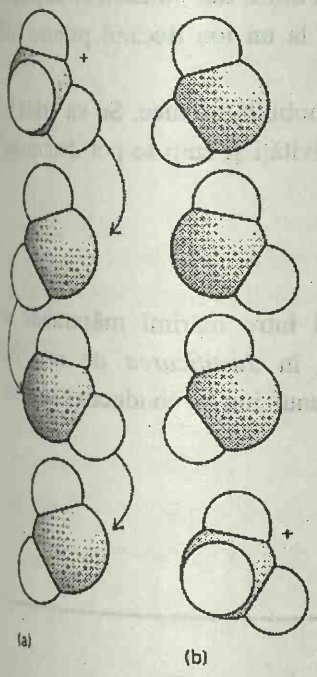


Fig. 24.22 Mecanismul conducţiei în apă. Deoarece protonii pot fi transferaţi între molecule, curentul este transportat foarte rapid printr-un mecanism înlănţuit, astfel că fiecare moleculă de apă transferă un proton moleculei vecine. Transferul de proton între molecule vecine apare când o moleculă se roteşte într-o anumită poziţie, în care o legătură de hidrogen O–H···O se poate reorienta într-o legătură de hidrogen de tip O···H–O.

Protonul, deşi este de dimensiuni foarte mici, are o conductivitate molară înaltă (tabelul 24.4). Explicaţia rezidă în conducţia protonului printr-un mecanism care nu implică mişcarea lui reală prin soluţie. Conform **mecanismului Grotthus**, respectiv un **mecanism înlănţuit** de migrare a protonului, acesta nu se deplasează prin soluţie ca o particulă singură înalt hidratată, ci mişcarea efectivă implică o rearanjare a legăturilor într-un grup de molecule de apă (Fig 24.22).

Conductibilitatea este impusă de vitezele cu care moleculele de apă se pot roti în acele orientări în care acceptă sau donează protoni şi de vitezele cu care protonii schimbă locul prin efect tunel de la marginea unei legături de hidrogen la cealaltă (de la O — H ··· O la O ··· H — O).

Mobilităţi ionice

În acord cu ec. 24, viteza de deplasare liberă a unui ion este proporţională cu intensitatea câmpului aplicat. Se poate scrie

$$s = u\mathscr{E} \tag{25}$$

unde coeficientul de proporţionalitate u se numeşte **mobilitatea** ionului. Compararea ecuaţiilor 24 şi 25 arată că

[6] Câmpul electric la suprafaţa unei sfere de rază r este proporţional cu ze / r^2, deci cu cât raza este mai mică, cu atât câmpul este mai puternic.

$$u = \frac{ze}{f} = \frac{ze}{6\pi\eta a} \qquad (26)$$

Pentru a estima un ordin de mărime, se ia $z = 1$ şi raza a a unui ion obişnuit, cum ar fi Cs^+ (tipic pentru un ion mic, incluzând şi sfera de hidratare) de 170 pm. Pentru viscozitate se alege $\eta = 1{,}0$ cP ($1{,}0 \times 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}, conform tabelului 24.3). Rezultă u cu o valoare de circa 5×10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}. Această valoare arată că la o diferenţă de potenţial de 1 V într-un strat de soluţie de 1 cm (astfel că $\mathscr{E} = 100$ V m^{-1}), viteza de deplasare liberă este de circa 5 μm s^{-1}. Această viteză ar putea fi considerată mică, dar nu când se exprimă la scară moleculară, pentru că ea corespunde la un ion trecând printre 10^4 molecule de solvent pe secundă.

În tabelul 24.5 sunt date valori ale unor mobilităţi ionice. Se va arăta în continuare cum acestea sunt legate de conductivităţi şi cum se pot determina experimental.

Tabelul 24.5. Mobilităţi ionice în apă la 298 K, u / (10^{-8} m^{2}s^{-1} V^{-1})

H^+	36,23	OH^-	20,64
Na^+	5,19	Cl^-	7,91
K^+	7,62	Br^-	8,09
Zn^{2+}	5,47	SO_4^{2-}	8,29

Mobilitate şi conductivitate

Mobilităţile ionice reprezintă o legătură între mărimi măsurabile şi teoretice. Într-o primă etapă, se va stabili în *Justificarea* de mai jos următoarea relaţie între mobilitatea ionică a unui ion şi conductivitatea lui molară:

$$\lambda = zuF \qquad (27)^\circ$$

unde F este constanta lui Faraday ($F = N_A e$).

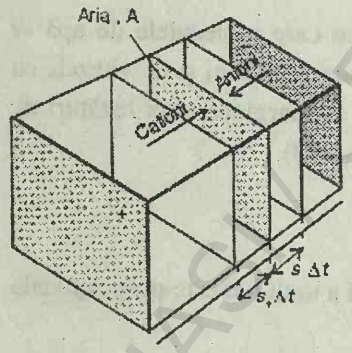


Fig. 24.23. În calculul curentului se consideră toţi cationii până la o distanţă $s_+\Delta t$ (adică din volumul $A\,s_+\Delta t$) care trec prin suprafaţa A. Anionii din volumul corespunzător din cealaltă parte vor contribui de asemenea la valoarea curentului.

JUSTIFICARE

Pentru simplificare, se consideră semnul sarcinii şi se evaluează numai ordinul de mărime; direcţia fluxului ionic se stabileşte arbitrar.

Se consideră o soluţie de electrolit tare de concentraţie molară c. Pe baza formulei moleculare se obţin ν_+ cationi de sarcină z_+e şi ν_- anioni de sarcină z_-e. Prin urmare, concentraţia fiecărui tip de ion va fi νc (cu $\nu = \nu_+$ sau ν_-), iar mumărul de ioni de acest tip pe unitatea de volum este $\nu c N_A$. Numărul de ioni de un anumit semn care străbat printr-o fereastră imaginară de suprafaţă A (Fig. 24.23) într-un interval de timp Δt este egal cu numărul de ioni aflaţi în volumul $s\Delta tA$. Deci numărul de ioni de acelaşi semn în acest volum este egal cu $s\Delta tA \times \nu c N_A$. Fluxul trecut prin fereastră (numărul de ioni trecând prin unitatea de suprafaţă în unitatea de timp) este:

$$J\,(\text{ioni}) = \frac{s\Delta tA \times \nu c N_A}{A\Delta t} = s\nu c N_A$$

Fiecare ion transportă o sarcină ze şi astfel fluxul de sarcină este:

$$J\,(\text{sarcină}) = zs\nu ceN_A = zs\nu cF$$

Deoarece $s = u\,\mathscr{E}$, fluxul de sarcină se mai scrie

J (sarcină) $= zu\nu cF\mathscr{E}$

Curentul I datorat ionilor îl considerăm ca produsul dintre flux şi arie:

$$I = JA = zu\nu cFA\mathscr{E}$$

Deoarece intensitatea câmpului electric este gradientul de potenţial, $\Delta\phi / l$, se poate scrie:

$$I = \frac{zu\nu cFA\Delta\phi}{l}$$

Curentul şi diferenţa de potenţial sunt legate prin legea lui Ohm, adică:

$$\text{Curent} = \frac{\text{diferenta de potential}}{\text{rezistenta}} = \frac{\Delta\phi}{R} = \frac{\kappa A\Delta\phi}{l},$$

unde s-a folosit ec. 16 (respectiv $\kappa = l/RA$). Comparând ultimele două expresii se găseşte $\kappa = zu\nu cF$. Împărţirea prin concentraţia molară a ionilor, νc, are ca rezultat ecuaţia 27.

Ecuaţia 27 se aplică şi cationilor şi anionilor. Prin urmare, pentru aceeaşi soluţie cu concentraţia tinzând către limita zero (nu mai există interacţiuni ionice),

$$\Lambda_m^\circ = (z_+u_+\nu_+ + z_-u_-\nu_-)F \qquad (28a)^\circ$$

Dacă electrolitul este un electrolit simetric $z:z$ (de exemplu $CuSO_4$) această ecuaţie se simplifică

$$\Lambda_m^\circ = z(u_+ + u_-)F \qquad (28b)^\circ$$

S-a estimat deja mobilitatea ionică tipică având valoarea 5×10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}, astfel că, dacă $z \approx 1$ şi pentru cationi şi pentru anioni, se poate anticipa o conductivitate molară limită de circa 10^2 S cm^2 mol^{-1}, în acord cu experienţa. Valoarea experimentală pentru KCl, de exemplu, este 150 S cm^2 mol^{-1}.

Numere de transport

Se defineşte ca **număr de transport** fracţiunea din curentul total transportată de un anumit tip de ioni. Pentru o soluţie cu două tipuri de ioni, numărul de transport al cationului este

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \qquad (29)$$

unde I_+ este curentul transportat de cation şi I – curentul total prin soluţie. Numărul de transport al anionului, t_-, este definit analog, în termenii curentului anionic, I_-. Deoarece curentul total este suma curenţilor, rezultă că

$$t_+ + t_- = 1$$

Numărul de transport limită t° este definit în acelaşi fel, dar la limita de concentraţie zero a soluţiei de electrolit. Se vor considera în continuare numai numerele de transport limită, pentru a preveni influenţa interacţiunilor ionice.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Conductivitatea, şi deci curentul care poate fi atribuit fiecărui tip de ioni, este legată de mobilitatea ionică prin ecuaţia 27. Deci, relaţia între t° şi u este

$$t^\circ = \frac{zu\nu}{z_+u_+\nu_+ + z_-u_-\nu_-} \qquad (30a)^\circ$$

Pentru un electrolit simetric (în care numerele de sarcină şi deci ν_i sunt aceleaşi pentru ambii ioni), ecuaţia 30a se simplifică la

$$t^\circ = \frac{u}{u_+ + u_-} \qquad (30b)^\circ$$

Mai mult, deoarece conductivităţile ionice sunt corelate cu mobilităţile prin ec. 27, rezultă din ec. 30a că:

$$t^\circ = \frac{\nu\lambda}{\nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-} = \frac{\nu\lambda}{\Lambda_m^\circ}$$

şi deci, pentru fiecare tip de ioni

$$\nu\lambda = t^\circ\,\Lambda_m^\circ \qquad (31)^\circ$$

În consecinţă, deoarece există căi independente de măsurare a numerelor de transport ale ionilor, se pot determina conductivităţile ionice individuale şi (prin ecuaţia 27) mobilităţile ionice.

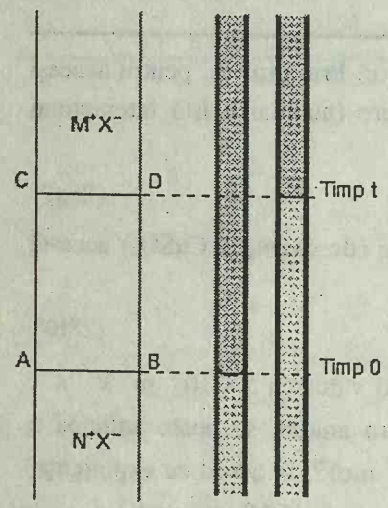


Fig. 24.24. În metoda suprafeţei mobile de separare pentru măsurarea numerelor de transport se observă distanţa de deplasare la trecerea curentului. Toţi ionii *M* din volumul dintre AB şi CD trebuie să treacă prin CD dacă limita de separare se deplasează de la AB la CD.

Măsurarea numerelor de transport

Una dintre cele mai precise metode de măsurare a numerelor de transport este **metoda suprafeţei mobile de separare**, în care este observată mişcarea unei limite de separare între două soluţii ionice cu ion comun, în funcţie de curentul aplicat.

Să luăm o sare MX şi o altă sare NX, care dă o soluţie cu densitate mai mare. Soluţia NX este numită **soluţie indicator** şi ocupă partea inferioară a tubului vertical (Fig. 24.24). Soluţia MX, numită **soluţie de conducere**, ocupă partea superioară a tubului. Se presupune că există o suprafaţă foarte netă de separare între cele două soluţii, soluţia NX fiind mai densă şi mobilitatea ionilor M trebuind să fie mai mare decât a ionilor N[7]. În acest fel, dacă ionii M difuzează în soluţia de la bază, vor fi împinşi în sus mai rapid decât ionii N care îi înconjoară, iar limita de separare se va reface. În interpretarea experimentului se face apel la relaţia (vezi *Justificarea* care urmează) dintre deplasarea suprafeţei de separare în timpul Δt când s-a trecut un curent I:

$$t = \frac{zcVF}{I\,\Delta t}$$

[7] Un procedeu este adăugarea de albastru de bromtimol ca indicator într-o soluţie slab alcalină cu ionul de cercetat şi folosirea unui electrod de Cd la capătul de jos al tubului vertical. Electrodul produce ioni Cd^{2+}, care se deplasează lent şi sunt ioni slab acizi (ionul hidratat este un acid Brønsted), iar limita de separare se pune în evidenţă prin schimbarea culorii soluţiei indicator.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Deci, prin măsurarea lui V pe baza deplasării suprafeţei mobile, se poate determina numărul de transport şi deci se poate evalua conductivitatea şi mobilitatea ionului.

JUSTIFICARE

Când se trece un curent I în timpul Δt, suprafaţa de separare se deplasează de la AB la CD, astfel că toţi ionii M din volumul dintre AB şi CD vor trece prin CD. Numărul acestora va fi cVN_A, astfel că sarcina pe care ei o transferă este $zcVeN_A$. Totuşi, transferul de sarcină total, când trece un curent într-un interval Δt, este $I\Delta t$. Prin urmare, fracţiunea datorată mişcării ionilor M, adică numărul lor de transport, este

$$t = \frac{zcVF}{I\,\Delta t}$$

În **metoda Hittorf** celula de electroliză este divizată în trei compartimente şi se trece o cantitate de electricitate $I\Delta t$. La catod se descarcă o cantitate $I\Delta t / z_+F$ de cationi, dar o cantitate t_+ $(I\Delta t / z_+F)$ de cationi migrează în compartimentul catodic. Variaţia netă a cantităţii de cationi în acel compartiment este prin urmare:

$$\text{Variaţia netă} = (t_+ - 1)\frac{I\Delta t}{z_+F} = -t_-\frac{I\Delta t}{z_+F}$$

Deci, prin măsurarea schimbării de compoziţie a compartimentului catodic se poate determina numărul de transport anionic, t_-. În acelaşi fel, variaţia de compoziţie a compartimentului anodic este $-t_+(I\Delta t / z_-F)$, care dă numărul de transport al cationului, t_+.

Numerele de transport pot fi de asemenea măsurate din pile galvanice, şi anume din **pile de concentraţie cu transfer**. O pilă cu transfer este o pilă galvanică cu limita de separare lichidă prin care ionii pot trece dintr-un compartiment de electrod în altul. Potenţialul de curent zero al pilei având un electrod reversibil în raport cu anionul:

$$\text{Ag} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{HCl}(m_1) \mid \text{HCl}(m_2) \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag}$$

se notează cu E_t. Potenţialul pilei fără transfer, dar cu aceeaşi reacţie generală de electrod:

$$\text{Ag} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{HCl}(m_1) \mid \text{H}_2\text{(g)} \mid \text{Pt} \mid \text{H}_2\text{(g)} \mid \text{HCl}(m_2) \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag}$$

se notează cu E. Legătura dintre cele două potenţiale este:

$$E_t = t_+ E$$

Din expresia de mai sus rezultă t_+, în cazul de faţă numărul de transport al H^+.

JUSTIFICARE

Se folosesc aceleaşi considerente ca la analiza metodei Hittorf. Se consideră ce se întâmplă la trecerea unui mol de electroni (1 Faraday) prin pila:

$$Ag \mid AgCl(s) \mid HCl(m_1) \mid HCl(m_2) \mid AgCl(s) \mid Ag$$

În compartimentul din dreapta se formează 1 mol Cl^-, din care t_- moli Cl^- migrează prin joncţiune, rezultând o variaţie netă de $(1 - t_-)$ moli $= t_+$ moli. În compartimentul electrodic din stânga 1 mol Cl^- este îndepărtat din soluţie (pentru a forma AgCl), dar t_- moli Cl^- trec prin joncţiune. Deci, variaţia netă va fi aici $(-1 + t_-)$ moli $= -t_+$ moli Cl^-. Energia Gibbs de reacţie când un mol de electroni este trecut prin pilă este:

$$\Delta_r G = t_+\{\mu(Cl^-, m_2) - (\mu(Cl^-, m_1)\} = t_+ RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Deoarece $\Delta_r G = -FE$, rezultă că:

$$E_t = -\frac{t_+ RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1}$$

Pentru aceeaşi celulă fără transfer, ecuaţia Nernst dă valoarea:

$$E = -\frac{RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1}$$

şi deci raportul celor două potenţiale ale celulei reprezintă numărul de transport, t_+.

24.9. Conductivităţi şi interacţiuni ion-ion

Mai rămâne de luat în considerare problema dependenţei de $c^{\frac{1}{2}}$ din legea Kohlrausch (ec. 18). În §10.2 s-a arătat ceva similar: coeficienţii de activitate ai ionilor depind de $c^{\frac{1}{2}}$ şi depind în special de tipul de sarcină şi mai puţin de natura lor. Acea dependenţă de $c^{\frac{1}{2}}$ a fost explicată prin proprietăţile atmosferei ionice din jurul fiecărui ion, prin urmare aceeaşi explicaţie ar fi posibil să fie şi aici.

Este necesar să se modifice imaginea unei atmosfere ionice ca o sarcină difuză sferică, la aplicarea unui câmp electric în soluţie şi că ionii se deplasează liber într-o direcţie definită. În primul rând, ionii formând atmosfera nu urmăresc instantaneu mişcarea ionului central; în consecinţă, atmosfera nu este complet constituită în faţa ionului în mişcare şi este incomplet deplasată în spatele acestuia (Fig. 24.25). Efectul global este deplasarea centrului sarcinii atmosferei la scurtă distanţă în spatele ionului în mişcare. Din cauză că cele două sarcini au semn opus, rezultatul este o întârziere a ionului mobil. Această reducere a mobilităţii ionice se numeşte **efect de relaxare**. O confirmare a acestei comportări este obţinută prin

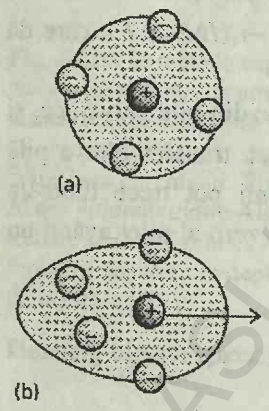


Fig. 24.25. (a) În absenţa câmpului aplicat atmosfera ionică are o simetrie sferică; (b) Când este prezent un câmp electric atmosfera este deformată şi centrele sarcinilor negative şi pozitive nu mai coincid. Atracţia dintre sarcini întârzie mişcarea ionului central.

BUCUREŞTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

observarea conductivităţii ionilor la frecvenţe înalte; aceasta este mai mare la frecvenţe înalte decât la frecvenţe joase, din cauză că atmosfera nu are timp să urmărească schimbarea rapidă a direcţiei ionului central şi deci efectul de frânare tinde către zero.

Atmosfera ionică introduce de asemenea un alt efect asupra mişcării ionilor. S-a văzut că ionul în mişcare suferă o frânare viscoasă. Datorită faptului că atmosfera ionică se deplasează în direcţie opusă ionului central, prin fenomenul numit **efect electroforetic**, frânarea este amplificată, mobilitatea este redusă şi deci şi conductivitatea este scăzută.

Formularea cantitativă a acestor efecte nu este deloc simplă; **teoria Debye-Hückel-Onsager** reprezintă o încercare de a obţine expresii cantitative, cu acelaşi grad de empirism ca teoria Debye-Hückel însăşi. Teoria conduce la o expresie de tip Kohlrausch:

$$\mathscr{K} = A + B\Lambda_m^\circ \tag{32}$$

în care:

$$A = \frac{z^2 eF^2}{3\pi\eta}\left(\frac{2}{\varepsilon\, RT}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad B = \frac{qz^3 eF}{24\pi\varepsilon\, RT}\left(\frac{2}{\varepsilon\, RT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

unde ε este permitivitatea electrică a solventului şi $q = 0{,}586$ pentru un electrolit 1 : 1–valent (uni-univalent). Valorile numerice ale lui A şi B pentru electroliţi uni-univalenţi în câţiva solvenţi sunt prezentate în tabelul 24.6. Pantele curbelor de conductivitate ar trebui să depindă de tipul de sarcină al electrolitului, după cum arată şi măsurătorile Kohlrausch. O comparaţie între teorie şi experiment este redată în Fig. 24.26, în care se arată o concordanţă destul de bună la concentraţii foarte joase (mai mici de 10^{-3}M, depinzând de tipul de sarcină).

Tabelul 24.6 Coeficienţi Debye-Hückel-Onsanger pentru electroliţi 1:1-valenţi la 298 K.

Solvent	A/(S cm^2 mol^{-1} /(mol L^{-1})$^{1/2}$)	B /(mol L^{-1})$^{-1/2}$
Metanol	156,1	0,923
Propanol	32,8	1,63
Apă	60,2	0,229

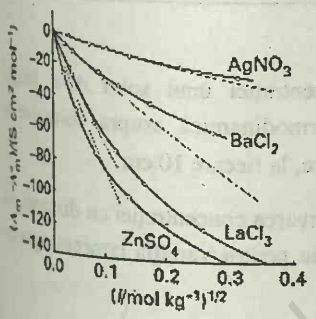


Fig. 24.26. Dependenţa conductivităţilor molare de radicalul tăriei ionice şi compararea (liniile întrerupte) cu dependenţa prevăzută de teoria Debye-Hückel-Onsager.

DIFUZIA

Se poate generaliza tratarea mişcării ionilor la migrarea moleculelor neutre şi la ioni în absenţa câmpului electric. Mişcarea ionică se va exprima într-un mod şi mai general şi se va arăta că se aplică aceleaşi ecuaţii când sarcina particulelor este zero.

24.10. Tratarea termodinamică

S-a văzut în *Partea întâi* că, la temperatură şi presiune constantă, lucrul util maxim de neexpansiune pe mol când o substanţă se deplasează dintr-o poziţie în care potenţialul ei chimic este μ, în altă poziţie unde are potenţialul $\mu + d\mu$, este dat de egalitatea $dw = d\mu$. Pentru un sistem în care potenţialul chimic depinde de poziţia x,

$$dw = d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,T} dx$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

S-a văzut de asemenea în capitolul 2 (tabelul 2.1) că, în general, lucrul poate fi exprimat funcţie de o forţă opusă (care se scrie $\mathscr{F}$):

$$dw = -\mathscr{F}\,dx$$

Prin compararea celor două expresii, se vede că derivata potenţialului chimic poate fi interpretată ca o forţă efectivă pe mol. Se va scrie această **forţă termodinamică** sub forma:

$$\mathscr{F} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,T} \tag{33}$$

Cum se va vedea, această forţă poate reprezenta tendinţa spontană a moleculelor să se disperseze, ca o consecinţă a principiului al doilea, cu obţinerea de entropie maximă.

Forţa termodinamică a gradientului de concentraţie

Într-o soluţie unde activitatea particulelor este a, potenţialul chimic este:

$$\mu = \mu^{\theta} + RT \ln a$$

Dacă soluţia nu este uniformă, activitatea depinde de poziţie şi se poate scrie:

$$\mathscr{F} = -RT\left(\frac{\partial \ln a}{\partial x}\right)_{p,T}$$

Dacă soluţia este ideală, a poate fi înlocuit cu concentraţia, c, şi atunci:

$$\mathscr{F} = -\frac{RT}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{p,T} \tag{34}$$

deoarece $(d/dx) \ln c = (1/c)\, dc/dx$.

Exemplul 24.8. *Calculul forţei termodinamice*

Presupunem o scădere exponenţială a concentraţiei unui solut de-a lungul lungimii unui recipient. Să se calculeze forţa termodinamică asupra solutului la 25 °C, când concentraţia scade la jumătate din valoare, la fiecare 10 cm.

Metoda. Forţa termodinamică se calculează prin derivarea concentraţiei cu distanţa, ca în ec. 34; prin urmare, trebuie să se scrie o expresie pentru variaţia concentraţiei cu distanţa, care apoi se derivează.

Rezolvare. Concentraţia variază cu distanţa în forma

$$c = c_0\, e^{-x/\lambda}$$

unde λ este o constantă. S-a stabilit o scădere a concentraţiei la $\frac{1}{2}c_0$ când $x = 10$ cm, astfel că λ se poate găsi din:

$$\tfrac{1}{2} = e^{-(10\text{ cm})/\lambda}$$

adică:

$$\lambda = \frac{10\text{ cm}}{\ln 2}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din forma exponenţială a concentraţiei rezultă că

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{c}{\lambda}$$

şi prin urmare, din ec. 34, rezultă că:

$$\mathscr{F} = \frac{RT}{\lambda}$$

Deci:

$$\mathscr{F} = \frac{(8{,}3145\ \mathrm{J\ K^{-1}mol^{-1}}) \times (298\ \mathrm{K}) \times \ln 2}{1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{m}} = 17\ \mathrm{kN\ mol^{-1}}$$

Comentariu. S-a utilizat relaţia 1 J = 1 Nm. De notat că forţa termodinamică este o mărime molară.

Exerciţiul E24.8. Să se calculeze forţa termodinamică la molecule cu masă molară M, într-un tub vertical, în câmp gravitaţional, pe suprafaţa pământului şi să se evalueze pentru molecule cu masa molară 100 g mol^{-1}. Să se comenteze rezultatul.

[$\mathscr{F} = -Mg$, $-0{,}98\ \mathrm{N\ mol^{-1}}$; forţa rezultată din gradientul de concentraţie depăşeşte pe aceea rezultată din gradientul gravitaţional]

Legea întâi a difuziei a lui Fick

În §24.4 s-a arătat că legea întâi a lui Fick a difuziei (care stabileşte că fluxul de particule este proporţional cu gradientul de concentraţie) a putut fi dedusă din teoria cinetică a gazelor. Se va arăta acum că ea poate fi dedusă mai general şi că se aplică de asemenea pentru difuzia în faze condensate.

Se presupune că fluxul de particule difuzante este răspunsul la acţiunea unei forţe rezultate din gradientul de concentraţie. Particulele ating o viteză de deplasare staţionară, s, când forţa termodinamică $\mathscr{F}$ este compensată de frecarea viscoasă. Această viteză este proporţională cu forţa termodinamică şi se poate scrie $s \propto \mathscr{F}$. Desigur fluxul de particule este proporţional cu viteza de deplasare liberă şi forţa termodinamică este proporţională cu gradientul de concentraţie dc/dx. Seria de proporţionalităţi ($J \propto s$, $s \propto \mathscr{F}$ şi $\mathscr{F} \propto \mathrm{d}c/\mathrm{d}x$) implică o proporţionalitate între J şi dc/dx, care este esenţa legii lui Fick.

Relaţia Einstein

Legea lui Fick pentru fluxul de particule reprezentat de numărul de molecule pe unitatea de suprafaţă în unitatea de timp, este

$$J = -D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În această expresie, D este coeficientul de difuzie şi dc/dx – diferenţiala concentraţiei molare.[8] Fluxul este legat de viteza de deplasare liberă prin relaţia

$$J = sc$$

Ultima relaţie rezultă din considerentele pe care le-am folosit anterior, de mai multe ori. Astfel, toate particulele situate până la o distanţă $s\Delta t$, respectiv într-un volum $s\Delta tA$, pot trece printr-o secţiune de suprafaţă A în intervalul de timp Δt. Rezultă că trece o cantitate de substanţă $s\Delta tA \times c$ şi deci

$$sc = -D\frac{dc}{dx}$$

Dacă se exprimă dc/dx din ec. 34, se obţine :

$$s = -\frac{D}{c}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = \frac{D}{RT} \times \mathscr{F}$$

Prin urmare, odată cunoscute forţa efectivă şi coeficientul de difuzie D, se poate calcula viteza liberă a particulelor (şi reciproc), oricare ar fi originea forţei.

Există un caz în care se cunoaşte deja viteza liberă şi forţa ce acţionează asupra particulei: un ion în soluţie are o viteză liberă $s = u\mathscr{E}$ când este supus unei forţe $ez\mathscr{E}$ datorită unui câmp electric cu intensitatea $\mathscr{E}$. Prin urmare, înlocuind expresiile cunoscute în ecuaţia de mai sus, rezultă :

$$u\mathscr{E} = \frac{D}{RT} \times zF\mathscr{E} \quad \text{sau} \quad u = \frac{zFD}{RT}.$$

Această ecuaţie se rearanjează şi rezultă o ecuaţie foarte importantă cunoscută ca **ecuaţia Einstein** între coeficientul de difuzie şi mobilitatea ionică :

$$D = \frac{uRT}{zF} \qquad (35)^c$$

Introducând o valoare reprezentativă $u = 5 \times 10^{-8}$ m^{2}s^{-1}V^{-1}, se găseşte $D \approx 1 \times 10^{-9}$ m^{2}s^{-1} la 25°C, o valoare tipică pentru coeficientul de difuzie al unui ion în apă.

Ecuaţia Nernst–Einstein

În continuare, se dezvoltă relaţia Einstein în două moduri. Într-o primă tratare, este util să se găsească relaţia între conductivitatea molară a unui electrolit şi coeficienţii de difuzie ai ionilor săi. Utilizând ecuaţiile 27 şi 35 se scrie pentru fiecare ion:

$$\lambda = zuF = \frac{z^2DF^2}{RT} \qquad (36)^c$$

[8] Această relaţie se deduce din ec. 5 prin împărţirea ambilor termeni cu numărul lui Avogadro, convertindu-se astfel numerele de molecule în numere de moli.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Apoi, pe baza relaţiei $\Lambda_m^\circ = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-$, rezultă conductivitatea molară limită

$$\Lambda_m^\circ = \frac{F^2}{RT}\left(\nu_+ z_+^2 D_+ + \nu_- z_-^2 D_-\right) \qquad (37)^\circ$$

care reprezintă **ecuaţia Nernst–Einstein**. Una din aplicaţii este determinarea coeficienţilor de difuzie ionici din măsurători de conductivitate; o alta este evaluarea teoretică a conductivităţilor utilizând modele ale difuziei ionice (vezi mai departe).

Ecuaţia Stokes–Einstein

Ecuaţiile 26 ($u = ez/f$) şi 35 corelează mobilitatea unui ion cu forţa de frecare şi respectiv cu coeficientul de difuzie. Cele două expresii se pot combina:

$$D = \frac{kT}{f} \qquad (38)$$

în ecuaţia numită **ecuaţia Stokes–Einstein**. Dacă forţa de frecare este descrisă de legea Stokes, atunci se mai poate obţine o relaţie între coeficientul de difuzie şi viscozitatea mediului:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \qquad (39)$$

O caracteristică importantă a ecuaţiei 38 (şi a cazului particular al ei – ec. 39) este independenţa de sarcina speciei difuzante. Prin urmare, se aplică de asemenea la limită, pentru sarcinile mici tinzând către zero, adică se aplică şi moleculelor neutre. În consecinţă se pot utiliza măsurătorile de viscozitate pentru a evalua coeficienţii de difuzie ai moleculelor. (Această relaţie este de fapt utilizată în secţiunea 23.3 la discutarea macromoleculelor.) Nu trebuie uitat totuşi că ambele ecuaţii depind de presupunerea că frânarea viscoasă este proporţională cu viteza. În tabelul 24.7 sunt redate unele valori de coeficienţi de difuzie.

Tabelul 24.7. Coeficienţi de difuzie la 298 K, D /(10^{-9} m^2s^{-1})

H^+ în apă	9,31
I_2 în hexan	4,05
Na^+ în apă	1,33
Zaharoză în apă	0,521

Exemplul 24.9. *Interpretarea mobilităţii unui ion*

Să se folosească valoarea experimentală a mobilităţii pentru a evalua coeficientul de difuzie, conductivitatea molară limită şi raza hidrodinamică efectivă a SO_4^{2-} în apă la 298 K.

Metoda. Punctul de plecare este mobilitatea ionului, pe care o luăm din tabelul 24.5. Coeficientul de difuzie poate fi determinat din relaţia Einstein (ecuaţia 35). Conductivitatea ionică este corelată cu mobilitatea prin ec. 27. Pentru a obţine raza hidrodinamică a ionului se foloseşte ecuaţia Stokes–Einstein pentru a găsi pe f şi legea Stokes care corelează f cu raza hidrodinamică, a.

Rezolvare. Din tabelul 24.5, mobilitatea ionului este $8{,}29 \times 10^{-8}$ $m^2s^{-1}V^{-1}$. Cu ajutorul relaţiei 35:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$D = \frac{uRT}{zF} = 1{,}1 \times 10^{-9}\ \mathrm{m^2 s^{-1}}$$

Din ec. 27 pentru conductivitatea ionică rezultă:

$$\lambda = zuF = 1{,}6 \times 10^{-2}\ \mathrm{Sm^2 mol^{-1}}$$

În final, din $f = 6\pi\eta a$, $\eta_{\text{apă}} = 1{,}00$ cP ($1{,}00 \times 10^{-3}$ kg $\mathrm{m^{-1} s^{-1}}$) (tabelul 24.3) rezultă:

$$a = \frac{kT}{6\pi\eta D} = 2{,}0 \times 10^{-10}\mathrm{m} = 200\ \mathrm{pm}.$$

Comentariu. Lungimea legăturii în SO_4^{2-} este 144 pm, astfel că raza calculată aici este plauzibilă şi în concordanţă cu gradul mic de solvatare.

Exerciţiul E24.9. Să se repete calculul pentru ionul NH_4^+.

[$1{,}96 \times 10^{-9}\mathrm{m^2 s^{-1}}$, 7,4 mS $\mathrm{m^2\ mol^{-1}}$, 110 pm]

Suportul experimental pentru relaţiile deduse mai sus provine din măsurătorile de conductivitate. În particular, **regula Walden** este o observare empirică a faptului că produsul $\eta\Lambda_m$ este o constantă pentru aceiaşi ioni în diferiţi solvenţi. Deoarece $\Lambda_m \propto D$ şi s-a văzut că $D \propto 1/\eta$, rezultă într-adevăr că $\Lambda_m \propto 1/\eta$, adică regula Walden. Utilitatea acestei reguli este totuşi diminuată de rolul solvatării; solvenţi diferiţi solvatează aceiaşi ioni în moduri diferite, astfel că raza hidrodinamică şi viscozitatea se modifică cu solventul.

24.11. Ecuaţia difuziei

Se va putea relua discuţia proceselor de difuzie dependente de timp, în care se estompează neomogenităţile în timp. Un exemplu este temperatura unei bare de metal, care a fost încălzită la un capăt: dacă se înlătură sursa de căldură, bara se stabilizează la o stare staţionară de temperatură uniformă. Alt exemplu (mai relevant pentru chimie) este distribuţia concentraţiei în solvent, când se adaugă solventul. Se va concentra discuţia pe descrierea difuziei particulelor, dar din argumente similare se aplică şi la difuzia altor proprietăţi fizice, cum este temperatura. Scopul este de a obţine o ecuaţie a vitezei de schimbare a concentraţiei particulelor în regiunea neomogenă.

Ecuaţia centrală a acestei secţiuni este **ecuaţia difuziei**, care corelează viteza de variaţie a concentraţiei particulelor într-o regiune neomogenă.

Ecuaţia difuziei corelează variaţia de concentraţie în timp la un punct cu variaţia spaţială a concentraţiei la acel punct:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (40)$$

(Această ecuaţie se numeşte în mod obişnuit **legea a doua a difuziei a lui Fick**).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

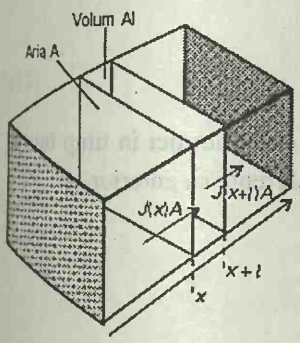


Fig. 24.27. Fluxul net este diferenţa între fluxul de intrare dinspre stânga (din zona de concentraţie mare) şi fluxul de ieşire spre dreapta (spre regiunea de concentraţie scăzută).

JUSTIFICARE

Se consideră un strat subţire, de secţiune transversală A, care se extinde de la x la $x + l$ (Fig. 24.27). Să presupunem concentraţia c la distanţa x şi la timpul t. Cantitatea de particule care intră în strat în unitatea de timp este JA, astfel că viteza de creştere a concentraţiei molare în interiorul stratului (care are volumul Al), datorită fluxului de la stânga, este:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{JA}{Al} = \frac{J}{l}$$

Există de asemenea o curgere prin peretele din partea dreaptă a stratului. Acest flux este J', iar variaţia concentraţiei în timp rezultată este:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{J'A}{Al} = -\frac{J'}{l}$$

Deci, variaţia netă de concentraţie este:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{J - J'}{l}$$

Fiecare flux este proporţional cu gradientul de concentratie la perete. Astfel, utilizând legea întâi a lui Fick se scrie:

$$J - J' = -D\frac{dc}{dx} + D\frac{dc'}{dx}$$

$$= -D\frac{dc}{dx} + D\frac{d}{dx}\left\{c + \left(\frac{dc}{dx}\right)l\right\}$$

$$= Dl\frac{d^2c}{dx^2}$$

Se regăseşte ec. 40 când este substituită această relaţie în expresia variaţiei concentraţiei în strat.

Semnificaţia ecuaţiei difuziei

Ecuaţia difuziei stabileşte că viteza de variaţie a concentraţiei este proporţională cu derivata a doua a concentraţiei cu distanţa. Când concentraţia variază brusc de la un punct la altul (profil de concentraţie foarte neregulat), atunci concentraţia variază rapid în timp. Când concentraţia scade liniar cu distanţa, concentraţia în orice punct este constantă, numărul de particule venite compensându-se exact cu cel de particule plecate.

Ecuaţia difuziei poate fi privită ca o formulare matematică a faptului că există o tendinţă naturală de dispariţie a neregularităţii în distribuire. Se poate spune mai succint: „Natura detestă ridurile".

Difuzia şi convecţia

Transportul particulelor datorită mişcării stratului de fluid se numeşte **convecţie**. Dacă pentru moment se ignoră difuzia, fluxul de particule prin aria A într-un interval Δt când fluidul curge cu o viteză v, poate fi calculat în

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acelaşi mod ca în demonstraţiile anterioare (prin evaluarea particulelor până la o distanţă $v\,\Delta t$):

$$J = \frac{cAv\Delta t}{A\Delta t} = cv \tag{41}$$

Acest J este numit **flux convectiv**. Variaţia concentraţiei în timp într-un strat de grosime l şi arie A este, din aceleaşi considerente ca anterior,

$$\frac{dc}{dt} = \frac{J - J'}{l} = \left\{c - \left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) l\right]\right\} \frac{v}{l} = -v\frac{\partial c}{\partial x}$$

(s-a presupus că viteza nu depinde de poziţie).

Când şi difuzia şi convecţia sunt importante, variaţia totală a concentraţiei este suma celor două efecte şi deci **ecuaţia generală a difuziei** este:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v\frac{\partial c}{\partial x} \tag{42}$$

O tratare mai complexă, care este importantă în chimie, se referă şi la posibilitatea variaţiei concentraţiei datorită unor reacţii. Prin introducerea unor termeni suplimentari referitori la reacţii chimice în ec. 42 (cum se va descrie în secţiunea 27.2), rezultă o ecuaţie diferenţială cuprinzătoare pentru discutarea proprietăţilor sistemelor cu difuzie, convecţie şi reacţie, ceea ce constituie baza proiectării reactoarelor în industria chimică.

Soluţiile ecuaţiei difuziei

Ecuaţia 40 este o ecuaţie diferenţială de ordinul doi referitor la distanţă şi de ordinul întâi, funcţie de timp. Prin urmare, trebuie specificate două condiţii limită pentru dependenţa spaţială şi o singură condiţie iniţială pentru dependenţa de timp.

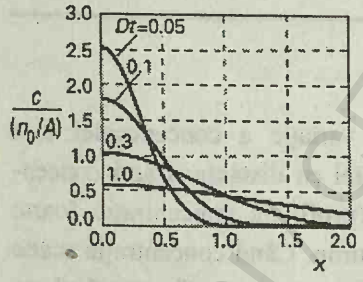


Fig. 24.28. Profile de concentraţie la un plan unde solutul difuzează. Curbele sunt trasate pe baza ec. 43. Unităţile lui Dt şi x sunt arbitrare, dar corelate astfel că raportul Dt/x^2 este adimensional. De exemplu, dacă x este în metri, Dt este în metri pătraţi şi astfel, pentru $D = 10^{-9}\ m^2s^{-1}$, $Dt = 0{,}1$ corespunde la $t = 10^4$ s.

Spre ilustrare, se consideră exemplul unui solvent în care solutul este plasat iniţial pe suprafaţa unui recipient (de exemplu un strat de zahăr la baza unui pahar cu apă). Singura condiţie iniţială este aceea că la $t = 0$, toate cele N_0 particule sunt concentrate pe planul YZ (de arie A) la $x = 0$. Cele două condiţii limită sunt deduse din următoarele considerente: (1) concentraţia trebuie să fie finită în orice punct; (2) numărul total de particule (de moli) prezente este n_0 în orice moment. Aceste cerinţe implică faptul că fluxul de particule este zero la vârful şi la baza sistemului. În aceste condiţii s-a găsit soluţia:

$$c = \frac{n_0}{A(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} e^{-x^2/4Dt} \tag{43}$$

care verifică ecuaţia difuziei prin substituţie directă. Figura 24.28 prezintă forma distribuţiei de concentraţie la diferiţi timpi, observându-se clar cum concentraţia se dispersează, tinzând să se uniformizeze. Un alt rezultat util se referă la concentraţia locală a solutului în volumul solventului (o bucată de

zahăr suspendată într-un vas cu apă). Concentraţia solutului care difuzează are o simetrie sferică, şi la o distanţă r, are valoarea:

$$c = \frac{n_0}{8(\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} e^{-r^2/4Dt}$$

(44)

Se pot trata şi alte situaţii de interes chimic (şi fizic), dar soluţiile sunt mai dificil de obţinut.

Măsurarea coeficienţilor de difuzie

Soluţiile ecuaţiei difuziei sunt utile pentru determinările experimentale ale coeficienţilor de difuzie. În **metoda capilară** se imersează un tub capilar, deschis la un capăt şi conţinând soluţie, într-o cantitate mare de solvent agitat energic. Se măsoară variaţia de concentraţie în tub la diferiţi timpi. Solutul difuzează prin capătul deschis al capilarului, cu o viteză care poate fi calculată prin rezolvarea ecuaţiei difuziei pe baza condiţiilor la limită adecvate şi astfel se poate determina D. În **tehnica diafragmei** difuzia se produce prin porii capilari ai unei diafragme de sticlă sinterizată ce separă soluţia bine agitată şi solventul. Se măsoară concentraţiile şi se corelează cu soluţiile ecuaţiei difuziei corespunzând acestui sistem.

24.12. Probabilităţi difuzionale

Soluţiile ecuaţiei difuziei pot fi folosite pentru evaluarea concentraţiei particulelor (şi respectiv valorile altor mărimi fizice, cum ar fi temperatura într-un sistem neuniform) în orice punct. Se mai pot folosi pentru calcularea distanţei nete la care particulele difuzează într-un timp dat.

Exemplul 24.10. *Calculul distanţei nete de difuzie*

Să se calculeze distanţa netă parcursă în medie de particulele dintr-un câmp dat, dacă ele difuzează printr-un mediu lichid şi au coeficientul de difuzie D.

Metoda. Este necesar să se calculeze probabilitatea ca o particulă să se găsească la o anumită distanţă de origine şi apoi să se calculeze media, prin ponderarea fiecărei distanţe cu probabilitatea.

Rezolvare. Numărul de particule într-un strat de grosime dx şi arie A la distanţa x este $cAN_A\mathrm{d}x$, dacă c este concentraţia molară. Probabilitatea ca oricare dintre cele $N_0 = n_0N_A$ particule să fie în strat este deci $cAN_A\mathrm{d}x/N_0$. Dacă particula se găseşte în stratul respectiv, ea a traversat o distanţă x de la origine. Prin urmare, distanţa medie parcursă de toate particulele este suma fiecărui x ponderat cu probabilitatea realizării sale:

$$\langle x\rangle = \int_0^\infty \frac{xcAN_A}{N_0}\mathrm{d}x = \frac{1}{(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}}\int_0^\infty xe^{-x^2/4Dt}\mathrm{d}x =$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$= 2\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Comentariu. Distanţa medie de difuzie variază cu radicalul timpului scurs. Dacă se foloseşte ecuaţia Stokes–Einstein pentru coeficientul de difuzie, distanţa medie parcursă de particula de rază a într-un solvent cu viscozitatea η este :

$$\langle x\rangle = \left(\frac{2kTt}{3\pi^2\eta a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Exerciţiul E24.10. Să se deducă o expresie pentru radicalul distanţei pătratice medii parcursă prin difuzia particulelor într-un timp t. [$\langle x^2\rangle^{\frac{1}{2}} = (2Dt)^{\frac{1}{2}}$]

Cum s-a arătat în exemplul 24.10, distanţa medie traversată de o particulă difuzantă într-un timp t (într-un aranjament ca acela ilustrat în Fig. 24.28) este:

$$\langle x\rangle = 2\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (45a)$$

iar distanţa pătratică medie parcursă în acelaşi timp este:

$$\langle x^2\rangle = 2Dt \qquad (45b)$$

Aceasta reprezintă o descriere corectă a dispersiei particulelor atunci când pot difuza în ambele direcţii plecând de la origine ($\langle x\rangle = 0$ în orice moment). Dependenţa distanţei pătratice medii parcurse de particule cu un coeficient de difuzie obişnuit ($D = 5\times10^{-10}$ m^2 s^{-1}) în timp este ilustrată în Fig. 24.29, prin care se arată cât timp îi ia particulei difuzante să parcurgă în medie o distanţă netă de 1 cm, într-o soluţie neagitată. Rezultă că difuzia este un proces foarte lent, fapt care justifică agitarea soluţiilor, pentru amplificarea amestecării prin convecţie.

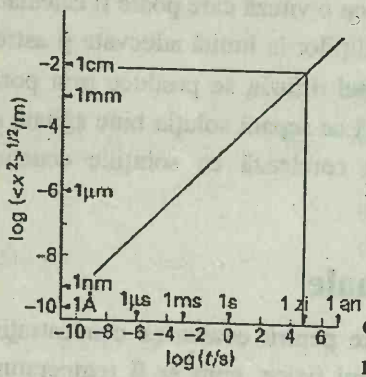


Fig. 24.29. Dependenţa de timp a distanţei pătratice medii pentru particule cu $D = 5\times10^{-10}$ m^{2}s^{-1}. De notat marea „încetineală" a difuziei.

24.13. Tratare statistică

O imagine intuitivă a difuziei este că particulele se deplasează printr-o serie de mici salturi şi migrează gradat din poziţia lor iniţială. Se va dezvolta această idee, utlizând un model în care particulele fac salturi de lungime λ în timpul τ. Distanţa totală parcursă de o particulă în timpul t este prin urmare $t\lambda/\tau$. Evident că particula nu se va găsi neapărat la această distanţă de la origine, pentru că direcţia fiecărui salt este diferită, iar distanţa netă parcursă ţine cont de schimbările de direcţie. Se va simplifica discuţia dacă se permite particulelor să se deplaseze numai în linie dreaptă (pe axa x), iar fiecare salt (de la stânga la dreapta) să se facă cu aceeaşi lungime λ; se va obţine un mers aleatoriu unidimensional.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acest mers aleatoriu este descris în *Anexa* 16. Acolo se arată că probabilitatea unei particule de a se găsi la distanţa x de la origine, în timpul t, este:

$$P = \left(\frac{2\tau}{\pi\, t}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-x^2\tau/2t\lambda^2} \qquad (46)$$

Această ecuaţie are aceeaşi formă ca ec. 43, diferenţele constând în faptul că în calculul de faţă particulele pot migra în orice direcţie, plecând de la origine. În plus, ele se pot găsi numai în anumite locuri, separate la distanţe λ, şi nu oriunde, ci pe o linie continuă. Faptul că cele două expresii sunt atât de apropiate sugerează că difuzia poate fi într-adevăr interpretată ca efectul unui mare număr de salturi în direcţii întâmplătoare.

Se poate acum corela coeficientul de difuzie D cu lungimea saltului λ şi cu viteza de salt. Astfel, comparând cei doi coeficienţi din ecuaţiile 43 şi 46, se scrie imediat **ecuaţia Einstein–Smoluchowski:**

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau} \qquad (47)$$

De exemplu, se presupune că ionul SO_4^{2-}, efectuează salturi egale cu diametrul său; atunci luând: $D = 1{,}1 \times 10^{-9}\,m^2s^{-1}$ şi $a = \frac{\lambda}{2} = 210$ pm, urmează că $\tau = 80$ ps. Deoarece τ reprezintă timpul unui salt, rezultă că ionul efectuează 1×10^{10} salturi pe secundă.

Ecuaţia Einstein–Smoluchowski reprezintă legătura esenţială între mişcarea microscopică a particulelor şi parametrii macroscopici de difuzie (de exemplu coeficientul de difuzie şi, prin ecuaţia Stokes–Einstein, coeficientul de viscozitate). Din aceeaşi ecuaţie se poate deduce, ca un caz particular, expresia drumului liber mediu de la teoria cinetică a gazelor. Astfel, dacă se interpretează raportul λ/τ ca fiind viteza medie $\bar{c}$, iar λ ca drumul liber mediu, rezultă imediat ecuaţia 8 de la gaze perfecte. Deci, difuzia unui gaz perfect este o mişcare întâmplătoare, cu lungimea saltului egală cu drumul liber mediu.

VERIFICAREA CUNOŞTIINŢELOR

1. Calculul **frecvenţei ciocnirilor** cu pereţii recipientului (ec. 3).
2. **Viteza de efuziune** a unui gaz dintr-un recipient printr-un orificiu din pereţii vasului (ec. 4).
3. Definiţia **coeficientului de transport** şi a **fluxului** unei proprietăţi şi enunţarea **legii întâi a difuziei, a lui Fick** (ec.5).
4. Definiţia **coeficientului de difuzie** (ec. 5), a **coeficientului de conductivitate termică** (ec. 6) şi a **coeficientului de viscozitate** (ec. 7).
5. Calculul **coeficientului de difuzie** din teoria cinetică a gazelor (ec. 8) şi variaţia sa cu presiunea şi temperatura.

6. Calculul **coeficientului de conductivitate termică** din teoria cinetică a gazelor (ec. 9) şi variaţia sa cu presiunea şi temperatura.
7. Calculul şi măsurarea **coeficientului de viscozitate** al unui gaz perfect (ec. 10) şi variaţia sa cu presiunea şi temperatura.
8. Descrierea structurii unui lichid prin **funcţia de distribuţie radială** (§24.5)
9. Calculul funcţiei de distribuţie radiale prin **metoda Monte Carlo** sau prin dinamică moleculară. (§ 24.5)
10. Structura **cristalelor lichide** şi clasificarea lor (§ 24.5)
11. Variaţia **viscozităţii unui lichid** cu temperatura (ec. 14)
12. Măsurarea **conductanţei** unei soluţii de electrolit şi definiţia **conductivităţii** (ec. 16) şi a **conductivităţii molare** (ec. 17).
13. Clasificarea electroliţilor în **tari** şi **slabi** (§24.7) şi particularităţile lor de conductivitate.
14. **Legea lui Kohlrausch** pentru conductivităţile molare ale electroliţilor tari (ec. 18) şi **conductivitatea molară limită.**
15. **Legea migraţiei independente a ionilor** (ec. 19).
16. **Gradul de ionizare** al unui electrolit slab (ec. 21) şi **legea diluţiei a lui Ostwald** pentru conductivitatea molară a soluţiei (ec. 23).
17. **Viteza de deplasare liberă** a unui ion în câmp electric (ec.24) şi variaţia conductivităţilor ionice cu razele lor hidrodinamice efective.
18. **Mecanismul Grotthus** pentru conducţie prin protoni (Fig. 24.22).
19. Definiţia **mobilităţii** unui ion (ec. 25) şi legătura cu conductivitatea ionică. (ec. 27).
20. **Număr de transport** al unui ion (ec.29) şi măsurarea lui prin **metoda suprafeţei mobile de separare** şi **metoda Hittorf** (§24.8).
21. Efectul **interacţiunilor ion-ion** asupra conductivităţilor ionice şi **teoria Debye-Hückel-Onsager** (ec. 32).
22. Definiţia **forţei termodinamice** (ec.33), calculul ei (Exemplul 24.8) şi utilizarea ei în deducerea legii întâi a difuziei (a lui Fick).
23. **Relaţia Einstein** între coeficientul de difuzie şi mobilitatea ionică (ec. 35).
24. **Ecuaţia Nernst-Einstein** pentru conductivitatea molară în funcţie de coeficientul de difuzie (ec. 37).
25. **Ecuaţia Stokes-Einstein** între coeficientul de difuzie şi coeficientul de viscozitate (ec. 38).
26. Deducerea **ecuaţiei difuziei** (ec. 40) şi includerea contribuţiei **convecţiei** (ec. 42).
27. Măsurarea coeficienţilor de difuzie (§24.11).
28. **Distanţa netă** la care o moleculă difuzează (ec. 45).
29. Interpretarea difuziei ca **mişcare aleatorie** (§24.13) şi deducerea **ecuaţiei Einstein-Smoluchowski** pentru coeficientul de difuzie în funcţie de lungimea saltului şi timpul de deplasare aleatorie (ec. 47).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

25 VITEZA REACŢIILOR CHIMICE

Cinetica chimică experimentală
25.1. Tehnici experimentale
25.2. Viteza de reacţie
25.3. Legile de viteză integrate
25.4. Reacţii în apropiere de echilibru
25.5. Dependenţa vitezelor de reacţie de temperatură

Exeminarea ecuaţiilor de viteză
25.6. Reacţii elementare
25.7. Reacţii elementare consecutive
25.8. Reacţii monomoleculare

Verificarea cunoştinţelor

Acest capitol este primul dintr-o succesiune care studiază vitezele reacţiilor chimice. Se începe cu o discuţie asupra definiţiei vitezelor de reacţie şi se descriu tehnicile pentru măsurarea lor. Rezultatele unor astfel de măsurători arată că vitezele de reacţie depind de concentraţia reactanţilor într-un mod specific, care poate fi exprimat prin ecuaţii diferenţiale cunoscute ca legi de viteză. Soluţiile acestor ecuaţii sunt apoi utilizate pentru evaluarea concentraţiilor speciilor în orice moment după începerea reacţiei. Forma legii de viteză permite înţelegerea seriei de etape elementare prin care are loc reacţia. Obiectivul principal îl reprezintă deducerea legii de viteză dintr-un mecanism propus (şi apoi compararea cu experimentul). Se va vedea că etapele elementare au legi simple de viteză şi că acestea pot fi combinate pe baza uneia sau mai multor aproximaţii. Aceste aproximaţii se referă la conceptul de etapă determinantă de viteză a unei reacţii, concentraţia cvasistaţionară a unui intermediar şi existenţa unui preechilibru. Astfel de concepte şi tehnici se folosesc apoi la două cazuri simple dar importante: descrierea cineticii enzimatice şi elucidarea mecanismului reacţiilor simple în fază gazoasă.

Un motiv pentru studiul vitezelor de reacţie îl reprezintă importanţa practică a capacităţii de a prezice cât de repede se apropie de echilibru un amestec de reacţie. În general, viteza de reacţie depinde de variabile controlabile, cum ar fi: presiunea, temperatura şi prezenţa catalizatorilor şi se poate optimiza viteza de reacţie prin alegerea corespunzătoare a condiţiilor. Un alt motiv este că studiul vitezelor de reacţie permite o înţelegere a **mecanismelor** de reacţie, respectiv analiza lor într-o serie de secvenţe de etape elementare. De exemplu, s-ar putea descoperi că reacţia hidrogenului cu bromul, pentru a forma acid bromhidric, se produce printr-o disociere a Br_2, atacul unui atom de Br asupra moleculei de H_2 şi câteva etape succesive şi nu printr-o singură etapă în care o moleculă de H_2 ciocneşte o moleculă de Br_2, iar atomii îşi schimbă partenerii pentru a forma molecule de HBr.

Acest capitol introduce principiile cineticii chimice, arătând cum se pot măsura şi interpreta vitezele de reacţie. Capitolele rămase din această parte dezvoltă apoi, mai în detaliu, acest material şi îl aplică la cazuri mai complicate şi mai speciale.

CINETICA CHIMICĂ EXPERIMENTALĂ

Prima etapă în analiza cinetică a reacţiilor este de a stabili stoichiometria reacţiei şi de a identifica orice reacţie secundară. Datele de bază de cinetică chimică sunt apoi concentraţiile reactanţilor şi produşilor la diferiţi timpi după iniţierea reacţiei. Vitezele celor mai multe reacţii chimice sunt sensibile la temperatură (motivul se va explica mai departe), astfel că temperatura unui amestec de reacţie trebuie să fie menţinută constantă în cursul reacţiei. Această cerinţă impune condiţii severe în proiectarea unui experiment. Reacţiile în fază gazoasă, de exemplu, se desfăşoară adesea într-un vas menţinut în contact cu un bloc masiv de metal. Reacţiile în fază lichidă, inclusiv reacţiile în regim dinamic, trebuie să fie desfăşurate într-un termostat.

25.1. Tehnici experimentale

Metoda utilizată pentru a controla concentraţiile depinde de speciile implicate şi de rapiditatea cu care concentraţiile lor se modifică. Multe reacţii ajung la echilibru după câteva minute sau ore, astfel că trebuie folosite tehnici adecvate pentru a urmări schimbările de concentraţie.

Controlul desfăşurării unei reacţii

O reacţie în care cel puţin un component este în fază gazoasă produce o variaţie generală a presiunii în sistemul la volum constant, astfel că avansarea ei pote fi urmărită prin înregistrarea variaţiei în timp a presiunii. Un exemplu este descompunerea pentoxidului de azot:

$$2N_2O_5\,(g) \rightarrow 4NO_2\,(g) + O_2\,(g)$$

Pentru fiecare mol de N_2O_5 descompus se formează $\frac{5}{2}$ moli de gaz, astfel că presiunea totală creşte când reacţia avansează (dacă volumul rămâne constant). Un dezavantaj al acestei metode este că nu este specifică: toate moleculele din faza gazoasă contribuie la presiune, ori, pe noi ne interesează numai presiunea parţială a N_2O_5.

Exemplul 25.1. *Controlul variaţiei presiunii*

Cum variază presiunea totală în timpul descompunerii în fază gazoasă a N_2O_5?

Metoda. Presiunea totală (la volum şi temperatură constante şi presupunând o comportare de gaz perfect) este proporţională cu numărul de molecule în fază gazoasă. Prin urmare, este necesar să determinăm acest număr. De aceea, se va

exprima avansarea reacţiei în funcţie de gradul de disociere α al moleculelor de N_2O_5.

Rezolvare. Să presupunem că p_0 este presiunea iniţială şi n - numărul iniţial de molecule N_2O_5 prezente. Când se descompune o fracţie α din moleculele de N_2O_5, cantităţile din fiecare component în amestecul de reacţie sunt:

	N_2O_5	NO_2	O_2	Total
Cantitatea	$n(1-\alpha)$	$2\alpha n$	$\frac{1}{2}\alpha n$	$n(1+\frac{3}{2}\alpha)$

Când $\alpha = 0$, presiunea este p_0, astfel că la un moment dat presiunea totală este:

$$p = (1+\tfrac{3}{2}\alpha)p_0$$

Când reacţia este completă, presiunea va creşte la de $\frac{5}{2}$ din valoarea iniţială.

Exerciţiul E25.1. Să se repete calculul pentru reacţia de descompunere:

$$2NOBr\,(g) \rightarrow 2NO\,(g) + Br_2\,(g) \qquad [\,p = (1+\tfrac{1}{2}\alpha)p_0\,]$$

Spectrofotometria, adică măsurarea intensităţii absorbţiei într-o anumită regiune spectrală, este deseori aplicată şi folosită în special când o substanţă (şi numai una) din amestecul de reacţie are o absorbţie caracteristică puternică într-o regiune convenabilă a spectrului. De exemplu, reacţia:

$$H_2\,(g) + Br_2\,(g) \rightarrow 2\,HBr\,(g)$$

poate fi urmărită prin măsurarea absorbţiei în vizibil pentru brom. Dacă în timpul reacţiei se modifică numărul sau tipul de ioni prezenţi în soluţie, modificarea concentraţiei se poate urmări prin conductivitatea soluţiei. Dacă se produc sau se consumă ioni de hidrogen, atunci reacţia se poate urmări prin determinarea pH-ului soluţiei.

Alte metode de determinare a compoziţiei sunt: titrarea, spectrometria de masă, cromatografia de gaze şi rezonanţa magnetică. Polarimetria, adică observarea activităţii optice a amestecului de reacţie este aplicată numai ocazional.

Aplicarea tehnicilor cinetice

În **analiza în timp real**, se analizează compoziţia sistemului în timpul desfăşurării reacţiei; fie se extrag probe mici, fie este analizată toată masa soluţiei. În **metoda îngheţării**, se stopează reacţia la diferite momente după care este analizată fără grabă compoziţia. Stoparea întregului amestec sau numai a unor probe extrase treptat se poate realiza sau prin răcire bruscă, sau prin adăugarea unui volum mare de solvent, sau prin neutralizarea rapidă a reactantului acid (sau o altă reacţie similară prin care se consumă unul din reactanţi). Această metodă este potrivită numai pentru reacţii care sunt suficient de lente, pentru că în decursul stopării mai reacţionează o cantitate de substanţă. În ultimul timp, s-au făcut progrese mari în studiul reacţiilor rapide, când o reacţie poate fi terminată în mai puţin de 1 s (adeseori în timpi

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

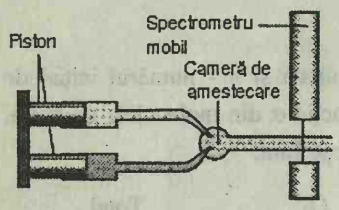


Fig. 25.1. Instalaţia folosită în tehnica în regim de curgere pentru studiul vitezelor de reacţie. Reactanţii sunt injectaţi în camera de amestecare, cu o viteză staţionară. Poziţia spectrometrului depinde de timpul scurs după iniţierea reacţiei.

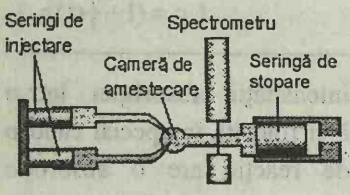


Fig. 25.2. În tehnica de curgere stopată, reactanţii sunt injectaţi brusc în camera de reacţie, cu ajutorul seringilor şi apoi se măsoară dependenţa în timp a concentraţiei, prin mici probe luate de seringa de stopare.

mult mai mici); tendinţa este de aplicare în cinetici chimice la scală de timp şi mai rapidă. De exemplu, utilizând tehnici izotopice, este acum posibil să se observe procese ce reacţionează în câteva zecimi de femtosecunde ($1\ fs = 10^{-15}\ s$).

În **metoda dinamică** (metoda curgerii continue), după ce s-au introdus reactanţii, sunt lăsaţi împreună într-o cameră de amestecare (Fig. 25.1). În timpul desfăşurării reacţiei, soluţiile se scurg printr-un tub de ieşire şi se observă compoziţia la diferite poziţii de-a lungul tubului (de exemplu, spectrofotometric), ceea ce este echivalent cu observarea amestecului de reacţie la diferiţi timpi.

Dezavantajul tehnicilor în regim de curgere convenţionale este necesitatea unui volum mare de soluţii de reactanţi. Acest dezavantaj este important în reacţii rapide, deoarece pentru a extinde reacţia de-a lungul tubului de ieşire, curgerea trebuie să fie rapidă. În **tehnica dinamică cu stopare** (metoda curgerii cu stopare, Fig. 25.2) aceste dezavantaje sunt înlăturate. Cele două soluţii se amestecă foarte rapid, prin injecţia tangenţială într-o cameră de reacţie, proiectată să asigure o curgere turbulentă şi deci o amestecare completă. În continuarea camerei există o celulă de observare prevăzută cu o seringă de stopare. Aceasta respinge înapoi lichidul, dar culege la diferiţi timpi probe mici (de cca. 1 mL). În această variantă, tehnica se aplică reacţiilor biochimice, fiind larg utilizată în studiul cineticii enzimatice.

În **flash-fotoliză** (fotoliza fulger) proba de gaz sau de lichid este expusă la un flash instantaneu de lumină şi apoi se analizează conţinutul camerei de reacţie. Deşi se pot folosi lămpi de descărcare pentru flash-uri de cca. 10^{-5} s, cele mai multe determinări se efectuează în prezent cu laseri, cu o durată de scânteiere de 10^{-9} s. În §17.5 s-a descris şi o tehnică cu impulsuri de ordinul picosecundelor ($1\ ps = 10^{-12}\ s$), la această scală de timp realizându-se multe studii cinetice. Recordul de cel mai scurt puls este de cca. 4 fs. Pentru controlul reacţiei se foloseşte atât spectroscopia de emisie, cât şi de absorbţie, iar spectrele sunt observate electronic sau fotografic la o serie de timpi după flash.

25.2. Viteza de reacţie

În experienţele cinetice, obiectivul general este observarea modului cum depind vitezele de reacţie, de compoziţia şi temperatura amestecului de reactanţi. În continuare, se vor trata mai detaliat aceste observaţii.

Definiţia vitezei de reacţie

Considerăm o reacţie de forma:

$$A + B \rightarrow C$$

în care la un moment dat concentraţiile participanţilor sunt [A], [B] şi [C]. Viteza de recţie se poate exprima fie ca **viteza de formare** a produsului (C),

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fie ca **viteza de cosumare** a unuia din reactanţi (A sau B). Viteza de consumare a reactantului A, este:

$$\upsilon_A = -\frac{d[A]}{dt}$$

iar viteza de formare a produsului C este:

$$\upsilon_C = \frac{d[C]}{dt}$$

Ambele viteze de reacţie sunt pozitive. În cazul dat, din stoichiometria reacţiei, rezultă că viteza de formare a lui C este egală cu viteza de consumare a lui A sau a lui B , întrucât atunci când se formează o moleculă de C, dispar o moleculă de A şi una de B. Pentru o reacţie cu o stoichiometrie mai complicată, ca de exemplu:

$$A + 2B \rightarrow 3C + D$$

relaţia între diferitele viteze, de formare şi de consumare, este şi ea mai complicată. În cazul de mai sus, rezultă:

viteza de formare a lui C = 3×viteza de consumare a lui A

Expresia corespunzătoare, corectă şi completă, este:

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt}$$

Se previne ambiguitatea în definirea vitezei de reacţie, dacă se defineşte **viteza de reacţie** υ, astfel:

$$\upsilon = \frac{1}{\nu_J}\frac{d[J]}{dt} \qquad (1)$$

unde ν_J este coeficientul stoichiometric al substanţei J (cu ν_J negativ pentru reactanţi şi pozitiv pentru produşi, vezi şi §2.5). Se exprimă astfel o singură viteză pentru întreaga reacţie.

Exemplul 25.2. *Calcularea vitezelor de reacţie*

Viteza de formare a NO în reacţia:

$$2NOBr\ (g) \rightarrow 2\ NO\ (g) + Br_2\ (g)$$

are valoarea $1{,}6\times10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$. Să se calculeze viteza de reacţie şi viteza de consumare a NOBr.

Metoda. Se scrie ecuaţia chimică în forma: 0 = (produşi) − (reactanţi) şi se indentifică numerele stoichiometrice. Apoi se foloseşte ec. 1, cu $d[NO]/dt = 1{,}6\times10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$.

Rezolvare. Reacţia se scrie formal:

$$0 = 2NO\ (g) + Br_2\ (g) - 2NOBr\ (g)$$

astfel că $\nu_{NO} = +2$. Rezultă că:

$$\upsilon = \frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = \tfrac{1}{2}\times(1{,}6\times10^{-4}\ \text{mol}\ L^{-1}s^{-1}) = 8{,}0\times10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}s^{-1}$$

Astfel, deoarece $\nu_{NOBr} = -2$, viteza cu care se modifică concentraţia este:

$$\frac{d[NOBr]}{dt} = \nu_{NOBr} \times \upsilon = -2 \times (8{,}0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}) = -1{,}6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Viteza de consumare a NOBr este prin urmare: $1{,}6 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$.

Comentariu. Viteza de formare a substanţei este egală şi de semn contrar cu viteza de consumare. De notat că vitezele de reacţie sunt în mod obişnuit exprimate în moli pe litru şi pe secundă (mol $L^{-1}s^{-1}$).

Exerciţiul E25.2. Viteza de variaţie a concentraţiei molare pentru radicalul CH_3 în reacţia $2CH_3(g) \rightarrow CH_3CH_3(g)$ s-a raportat ca $d[CH_3]/dt = -1{,}2$ mol $L^{-1}s^{-1}$ în anumite condiţii. Care este: (a) viteza de reacţie; (b) viteza de formare a CH_3CH_3?

[(a) 0,60 mol $L^{-1}s^{-1}$; (b)0,60 mol $L^{-1}s^{-1}$]

Legi de viteză şi constante de viteză

S-a găsit că viteza este proporţională cu concentraţiile reactanţilor, ridicate la anumite puteri. De exemplu, pentru doi reactanţi, A şi B s-a găsit expresia vitezei:

$$\upsilon = k[A][B] \qquad (2)$$

unde fiecare concentraţie este ridicată la puterea întâi. Coeficientul de proporţionalitate k, se numeşte **constantă de viteză de reacţie**. Constanta de viteză este independentă de concentraţie, dar depinde de temperatură. O ecuaţie de acest fel, determinată experimental, este numită **legea de viteză a reacţiei** (sau ecuaţia cinetică). Mai exact, o lege de viteză este o ecuaţie care exprimă viteza de reacţie în funcţie de concentraţiile speciilor prezente în ecuaţia chimică globală.

O aplicaţie practică a unei legi de viteză este că, odată cunoscută, pe baza valorii constantei de viteză, se poate evalua viteza de reacţie din compoziţia amestecului. În plus, cum se va vedea în continuare, cunoscând legea de viteză, se poate evalua compoziţia amestecului de reacţie la o etapă ulterioară de reacţie. Importanţa teoretică a legii de viteză constă în faptul că este o indicaţie pentru mecanismul de reacţie, pentru că orice mecanism propus trebuie să fie în concordanţă cu legea de viteză.

Ordin de reacţie

Puterea la care se ridică concentraţia unei specii în legea de viteză reprezintă **ordinul** de reacţie referitor la acea specie. O reacţie cu legea de viteză dată de ec. 2 este de ordinul întâi în A şi de ordinul întâi în B. **Ordinul total** de reacţie este suma ordinelor parţiale ale tuturor reactanţilor. Legea de viteză din ec. 2 are, prin urmare, ordinul total egal cu 2.

Pentru o reacţie, ordinul nu trebuie să fie neapărat un număr întreg; multe reacţii în fază gazoasă au ordin fracţionar. De exemplu, dacă pentru o reacţie legea de viteză este de forma:

$$\upsilon = k[A]^{1/2}[B]$$

atunci are ordinul $\frac{1}{2}$ pentru A, ordinul 1 pentru B şi respectiv ordinul total $\frac{3}{2}$. Când o lege de viteză nu este de forma $[A]^x[B]^y[C]^z \cdots$, nu se poate

evidenţia un ordin de reacţie. Astfel, legea de viteză, stabilită experimental pentru reacţia în fază gazoasă $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ este:

$$\upsilon = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{[Br_2] + k'[HBr]} \qquad (3)$$

Deşi reacţia are ordinul 1 pentru H_2, nu are un ordin definit faţă de Br_2 şi HBr, şi nici un ordin total (cu excepţia unor condiţii simplificatoare, cum ar fi cazul $[Br_2] >> k'[HBr]$).

Legea de viteză se determină experimental şi nu poate fi dedusă din ecuaţia reacţiei. De exemplu, reacţia dintre hidrogen şi brom are o stoichiometrie foarte simplă, dar legea de viteză (ec. 3) este destul de complicată. Descompunerea termică a pentoxidului de azot:

$$2N_2O_5\,(g) \rightarrow 4\,NO_2\,(g) + O_2\,(g)$$

are legea de viteză

$$\upsilon = k[N_2O_5]$$

Reacţia este de ordinul 1. Totuşi, în unele cazuri, legea de viteză reflectă stoichiometria reacţiei. Este cazul oxidării monoxidului de azot, care în anumite condiţii are o lege de viteză de ordinul 3:

$$2\,NO\,(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2\,(g) \qquad \upsilon = k[NO]^2[O_2]$$

Există şi reacţii cu o lege de viteză de ordinul zero, care au deci o viteză independentă de concentraţia reactantului (atâta timp cât este prezent). Astfel, descompunerea catalitică a fosfinei (PH_3) pe wolfram la temperatură şi presiune ridicate, are legea vitezei:

$$\upsilon = k$$

adică are loc descompunerea PH_3 cu o viteză constantă, până la consumarea aproape totală. Pot avea ordin zero numai reacţiile eterogene.

Toate aceste observaţii se referă la trei probleme. Mai întâi, trebuie să se identifice legea de viteză şi să se obţină constanta de viteză din datele experimentale. În al doilea rând, se vor propune mecanisme de reacţie, în acord cu legea de viteză. În al treilea rând, se va exprima dependenţa de temperatură a constantelor de viteză.

Determinarea expresiei legii de viteză

Prima etapă în investigaţia experimentală a vitezei de reacţie constă în identificarea tuturor produşilor precum şi a existenţei intermediarilor şi reacţiilor secundare.

Determinarea legii de viteză este simplificată prin aplicarea metodei izolării, în care concentraţiile tuturor reactanţilor, cu excepţia unuia, sunt în exces. Dacă, spre exemplu, B este în exces, se poate aproxima concentraţia lui ca fiind constantă. Deşi, în mod real legea de viteză este:

$$\upsilon = k[A][B]$$

se poate aproxima [B] prin $[B]_0$ şi deci

$$\upsilon = k'[A], \text{ unde } \quad k' = k[B]_0$$

Această lege de viteză, care a fost adusă la o formă de ordinul 1, presupunând concentraţia lui B - constantă, se numeşte **legea de viteză de**

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ordin pseudo-întâi (reacţie pseudomonomoleculară). Pentru o lege mai complicată, ca de exemplu:

$$\upsilon = \frac{k_1[A]^2[B]^{\frac{1}{2}}}{k_2 + k_3[B]}$$

utilizarea tehnicii izolării cu B în exces ar duce la:

$$\upsilon = k[A]^2, \text{ unde } \quad k = \frac{k_1[B]_0^{\frac{1}{2}}}{k_2 + k_3[B]_0}$$

Este cazul **legii de viteză de ordin pseudo-doi**, care este mai uşor de analizat şi de identificat decât legea completă. Dependenţa vitezei de reacţie de concentraţia fiecărui reactant poate fi găsită prin izolarea pe rând (punând în exces celelalte substanţe) şi deducând astfel legea generală a vitezei.

În **metoda vitezelor iniţiale**, care este adesea utilizată în legătură cu metoda izolării, viteza este măsurată la începutul reacţiei pentru diferite concentraţii iniţiale ale reactanţilor. Se presupune că legea de viteză pentru o reacţie cu reactantul A izolat este:

$$\upsilon = k[A]^a$$

Atunci, viteza ei iniţială υ_0 este dată de valoarea iniţială a concentraţiei lui A:

$$\upsilon_0 = k[A]_0^a$$

Prin logaritmare

$$\log\upsilon_0 = \log k + a\log[A]_0 \qquad (4)$$

Pentru o serie de concentraţii iniţiale, un grafic al logaritmului vitezelor iniţiale funcţie de logaritmul concentraţiilor iniţiale ale lui A, trebuie să fie o dreaptă cu panta a.

Exemplul 25.3. *Utilizarea metodei vitezelor iniţiale*

Pentru recombinarea atomilor de iod în fază gazoasă în prezenţa argonului s-a determinat ordinul de reacţie prin metoda vitezelor iniţiale. Vitezele iniţiale de reacţie pentru $2I(g) + Ar(g) \rightarrow I_2(g) + Ar(g)$ sunt următoarele:

$[I]_0/(10^{-5}$ mol $L^{-1})$		1,0	2,0	4,0	6,0
$\upsilon_0/$(mol L^{-1} s^{-1})	(a)	$8{,}70\times10^{-4}$	$3{,}48\times10^{-3}$	$1{,}39\times10^{-2}$	$3{,}13\times10^{-2}$
	(b)	$4{,}35\times10^{-3}$	$1{,}74\times10^{-2}$	$6{,}96\times10^{-2}$	$1{,}57\times10^{-1}$
	(c)	$8{,}69\times10^{-3}$	$3{,}47\times10^{-2}$	$1{,}38\times10^{-1}$	$3{,}13\times10^{-1}$

Concentraţiile argonului sunt: (a) $1{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1}; (b) $5{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1} şi (c) $1{,}0\times10^{-2}$ mol L^{-1}. Să se determine ordinele de reacţie faţă de concentraţiile atomilor de I şi Ar şi constanta de viteză.

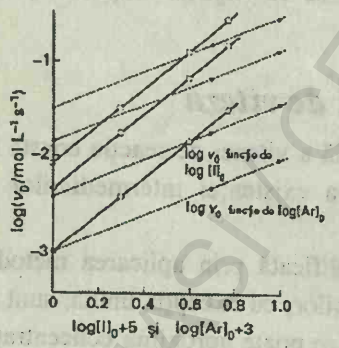


Fig. 25.3. Graficul $\log\upsilon_0$ funcţie de $\log[I]_0$ pentru $[Ar]_0$ dat şi funcţie de $\log[Ar]_0$ pentru $[I]_0$ dat. Scalele orizontale au fost alese astfel ca toate datele să fie reprezentate într-un singur grafic, în care numai pantele au semnificaţie.

Metoda. Este necesar să se traseze graficul $\log\upsilon_0$ funcţie de $\log[I]_0$ pentru o concentraţie dată de I. Pantele celor două drepte reprezintă ordinele de reacţie respective pentru I şi Ar. Ordonatele la origine vor da $\log k$; pe de altă parte, se va evalua k şi prin formula $k = \upsilon/[A]^a[B]^b$.

Rezolvare. Graficele sunt prezentate în Fig. 25.3. Pantele sunt respectiv 2 şi 1, astfel că legea de viteză (iniţială) este:

$$v_0 = k[I]_0^2[Ar]_0$$

Acestă lege de viteză demonstrează că reacţia este de ordinul doi în [I] şi de ordinul întâi în [Ar], adică de ordin total 3. Ordonata la origine corespunde valorii: $\log(k/\text{mol}^{-2}\,\text{L}^2\text{s}^{-1}) = 9{,}9$.

Comentariu. Unităţile lui k rezultă automat din calcul şi au dimensiunile în aşa fel încât întotdeauna să convertească produsul de concentraţii în concentraţie pe unitatea de timp (de exemplu mol $\text{L}^{-1}\,\text{s}^{-1}$).

Exerciţiul E25.3. Viteza iniţială a unei reacţii depinde de concentraţia unei substanţe J astfel:

$[J]_0/(10^{-3}\,\text{mol L}^{-1})$	5,0	8,2	17	30
$v_0/(10^{-7}\,\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1})$	3,6	9,6	41	130

Să se determine ordinul de reacţie faţă de J şi să se calculeze constanta de viteză.

[2; $1{,}4\times10^{-2}\,\text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$]

25.3. Legile de viteză integrate

Metoda vitezelor iniţiale ar putea să nu evidenţieze corect legea de viteză, pentru că într-o reacţie complexă produşii pot participa şi ei în reacţie şi pot afecta viteza, odată cu formarea lor. De exemplu, produşii participă în sinteza HBr, deoarece ec. 3 arată că legea de viteză depinde de concentraţia HBr. Pentru a evita acest neajuns, legea de viteză trebuie să fie ajustată, astfel încât să corespundă datelor din reacţie. Ajustarea poate fi făcută, cel puţin în cazurile simple, prin utilizarea unei legi de viteză propuse, care prevede concentraţia unui component la un timp dat; această lege se compară cu datele experimentale. O lege de viteză ar trebui de asemenea să fie testată prin observarea efectului adaosului de produs de reacţie asupra vitezei sau, în reacţiile în fază gazoasă, a modificării raportului suprafaţă/volum din vasul de reacţie.

Legile de viteză sunt ecuaţii diferenţiale. De aceea trebuie integrate, dacă dorim să găsim expresiile concentraţiilor funcţie de timp. Acum, când computerele sunt utilizate pe scară largă, pot fi integrate numeric chiar şi cele mai complexe legi de viteză. Totuşi, în unele cazuri simple, se pot obţine uşor soluţii analitice, care se verifică experimental. În continuare, se vor examina astfel de cazuri, urmând ca o procedură de calcul să fie ilustrată în capitolul 26.

Reacţii de ordinul întâi

Cum se arată în *Justificarea* care urmează, legea de viteză de ordinul 1 pentru consumul de reactant A

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \qquad (5a)$$

are soluţia:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \quad (5b)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (5c)$$

Aceste două expresii reprezintă **legea de viteză integrată**, adică forma integrată a ecuaţiei de viteză.

JUSTIFICARE

Ecuaţia 5a se rearanjează în forma

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

care se integrează direct. Iniţial (la $t = 0$), concentraţia lui A este $[A]_0$, iar la un timp t este $[A]$, astfel că se scrie:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt$$

Deoarece integrala lui $1/x$ este $\ln x$, se obţin imediat ecuaţiile 5b şi 5c.

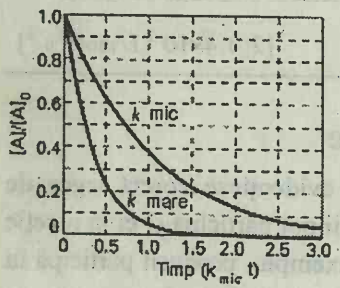


Fig. 25.4. Scăderea exponenţială a reactantului într-o reacţie de ordinul 1. Când constanta de viteză este mai mare, scăderea este mai rapidă. Pentru acest grafic, $k_{mare} = 3k_{mic}$.

Ecuaţia 5b arată că, dacă se reprezintă $\ln([A]/[A]_0)$ funcţie de t, rezultă pentru o reacţie de ordinul întâi o dreaptă cu panta $-k$. Câteva constante de viteză determinate în acest mod sunt redate în tabelul 25.1. Ecuaţia 5c arată că pentru o reacţie de ordinul 1 concentraţia reactantului scade exponenţial în timp cu o viteză determinată de valoarea lui k (Fig. 25.4).

Tabelul 25.1. Date cinetice pentru reacţii de ordinul 1

Reacţia	Faza	θ/°C	k/s^{-1}	$t_{\frac{1}{2}}$
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	g	25	$3{,}38\times10^{-5}$	2,85 h
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	Br_2(l)	25	$4{,}27\times10^{-5}$	2,25 h
$C_2H_6 \rightarrow 2\,CH_3$	g	700	$5{,}46\times10^{-4}$	21,1 min

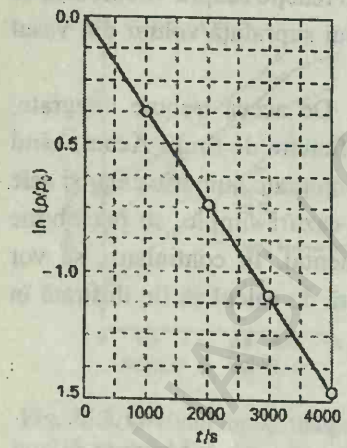


Fig. 25.5. Determinarea constantei de viteză a unei reacţii de ordinul 1: se obţine o dreaptă când se reprezintă $\ln[A]$ (sau $\ln p$) funcţie de t; panta are valoarea egală cu k.

Exemplul 25.4. *Analiza unei reacţii de ordinul 1*

Variaţia presiunii parţiale a azometanului în timp a fost înregistrată la 600 K, rezultând datele de mai jos. Să se confirme că descompunerea:

$$CH_3N_2CH_3\,(g) \rightarrow CH_3CH_3\,(g) + N_2\,(g)$$

este de ordinul 1 faţă de azometan şi să se determine constanta de viteză la 600 K.

t/s	0	1000	2000	3000	4000
$p/(10^{-2}$ Torr)	8,20	5,72	3,99	2,78	1,94

Metoda. Cum s-a indicat mai sus, pentru a confirma că reacţia este de ordinul 1 se trasează graficul $\ln([A]/[A]_0)$ funcţie de timp, care trebuie să fie o dreaptă. Deoarece presiunea parţială a gazului este proporţională cu concentraţia, aceasta este echivalent cu graficul $\ln(p/p_0)$ funcţie de t. Se obţine o dreaptă cu panta $-k$.

Rezolvare. Figura 25.5 prezintă graficul $\ln(p/p_0)$ funcţie de t. Dreapta obţinută confirmă că reacţia este de ordinul 1 şi panta este $-3{,}6\times10^{-4}$. Deci, $k = 3{,}6\times10^{-4}\,s^{-1}$.

Exerciţiul E25.4. Într-un anumit experiment, concentraţia de N_2O_5 în brom lichid variază în timp după cum urmează:

t/s	0	200	400	600	1000
$[N_2O_5]$/mol L^{-1}	0,110	0,073	0,048	0,032	0,014

Să se confirme ordinul de reacţie şi să se determine constanta de vireză.

[1; $2{,}1\times10^{-3}$ s^{-1}]

Timpi de înjumătăţire

O indicaţie utilă asupra vitezei unei reacţii de ordinul 1 este timpul de înjumătăţire $t_{\frac{1}{2}}$, respectiv timpul în care concentraţia reactantului scade la jumătate din valoarea iniţială. Timpul pentru scăderea concentraţiei de la $[A]_0$ la $\frac{1}{2}[A]_0$ rezultă din ec. 5:

$$kt_{\frac{1}{2}} = -\ln\left(\frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]}\right) = -\ln\tfrac{1}{2} = \ln 2$$

Deci:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (6)$$

(Este util uneori să amintim că ln2 = 0,693.) Este important de notat că, *pentru o reacţie de ordinul 1 timpul de înjumătăţire al unui reactant este independent de concentraţia iniţială.* Deci, dacă [A] este concentraţia la un moment dat, atunci va scade la $\frac{1}{2}[A]$ după un interval de timp de (ln2)/k. Câteva valori ale timpilor de înjumătăţire sunt date în tabelul 25.1.

Reacţii de ordinul 2

Se va arăta în *Justificarea* următoare că legea de viteză de ordinul 2 este:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \qquad (7a)$$

şi are forma integrată:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \qquad (7b)$$

Această expresie se rearanjează:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \qquad (7c)$$

JUSTIFICARE

Ecuaţia 7a se scrie:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k\,dt$$

Concentraţia lui A este $[A]_0$ la t = 0 şi [A] la un timp dat. Expresia se integrează astfel:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt$$

Deoarece integrala lui $1/x^2$ este $-1/x$, se obţine ec. 7b.

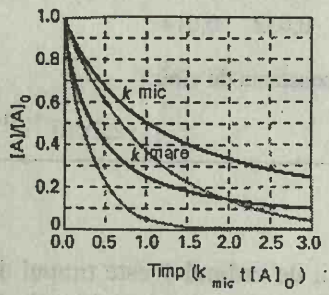


Fig. 25.6. Variaţia în timp a concentraţiei reactantului într-o reacţie de ordinul 2. Curbele gri reprezintă cazul reacţiei de ordinul 1 cu aceeaşi viteză iniţială. În fiecare caz, $k_{mare} = 3k_{mic}$.

Ecuaţia 7b arată că pentru a trata o reacţie de ordinul 2 ar trebui ca graficul 1/[A] funcţie de t să fie o dreaptă. Panta dreptei este k. Câteva constante de viteză determinate în acest mod sunt date în tabelul 25.2. Ecuaţia 7c permite să se calculeze concentraţia lui A în orice moment după începerea reacţiei. Se mai observă că, pentru o reacţie de ordinul doi, concentraţia tinde către zero mai lent decât în cazul reacţiei de ordinul 1 cu aceeaşi viteză iniţială (Fig. 25.6).

Tabelul 25.2. Date cinetice pentru reacţii de ordinul 2

Reacţia	Faza	θ/°C	k/(L mol^{-1}s^{-1})
$2NOBr \rightarrow 2NO + Br_2$	g	10	0,80
$2I \rightarrow I_2$	g	23	7×10^9
$CH_3Cl + CH_3O^-$	CH_3OH(l)	20	$2{,}29\times10^{-6}$

Din ec. 7b este uşor de demonstrat prin substituţiile $t = t_{\frac{1}{2}}$ şi $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ că timpul de înjumătăţire al speciei A este proporţional cu $1/[A]_0$. Deci, spre deosebire de reacţiile de ordinul 1, timpul de înjumătăţire la ordinul 2 variază cu concentraţia iniţială. Această dependenţă reprezintă un indiciu al cineticii de ordin 2 şi are şi o consecinţă practică: speciile care se descompun printr-o reacţie de ordin 2 (inclusiv unele substanţe poluante) pot persista perioade îndelungate deoarece timpii lor de înjumătăţire sunt lungi când concentraţiile iniţiale sunt scăzute.

Un alt tip de reacţie de ordin 2 este acela de ordin 1 în raport cu fiecare din reactanţii A şi B:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \qquad (8a)$$

O astfel de lege a vitezei nu se poate integra fără a cunoaşte cum este corelată concentraţia lui B cu a lui A. De exemplu, dacă reacţia are stoichiometria:

$$A + B \rightarrow \text{Produşi}$$

şi concentraţiile iniţiale sunt $[A]_0$ şi $[B]_0$, după cum se arată în *Justificare*, la timpul t, concentraţia satisface relaţia:

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) \qquad (8b)$$

JUSTIFICARE

Din stoichiometria reacţiei urmează că atunci când concentraţia lui A a scăzut la $[A]_0 - x$, concentraţia lui B va scădea la $[B]_0 - x$ (deoarece fiecare A care dispare determină dispariţia unui B). Rezultă:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{d[A]}{dt} = -k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Deoarece $d[A]/dt = -dx/dt$. legea de viteză devine:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Condiţia iniţială este că $x = 0$ la $t = 0$ şi deci integrarea cerută este:

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \int_0^t k dt$$

Integrala din dreapta este kt. Se obţine:

$$kt = \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} =$$

$$= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \int_0^x \left\{ \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right\} dx =$$

$$= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left\{ \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x}\right) - \ln\left(\frac{[B]_0}{[B]_0 - x}\right) \right\}$$

Expresia de mai sus se poate simplifica şi rearanja, rezultând ec. 8b, în care $[A] = [A]_0 - x$ şi $[B] = [B]_0 - x$.

Calcule similare se pot face pentru a obţine legile de viteză integrate şi pentru alte ordine de reacţie; câteva expresii sunt redate de tabelul 25.3. Deoarece toate aceste legi de viteză nu consideră posibilitatea ca să aibă loc reacţia inversă, nici una din ele nu descrie viteza globală când reacţia este în apropiere de echilibru. În aceste condiţii, produşii de reacţie pot fi în cantitate considerabilă, astfel că trebuie luată în considerare reacţia invesă. Totuşi, în practică, cele mai multe studii cinetice se referă la reacţii departe de echilibru, astfel că reacţiile inverse nu sunt importante.

Tabelul 25.3. Legile de viteză integrate

Ordinul	Reacţia	Legea de viteză*	$t_{\frac{1}{2}}$
0	$A \rightarrow P$	$v = k$	$\frac{[A]_0}{2k}$
		$kt = x$ pentru $0 \le x \le [A]_0$	
1	$A \rightarrow P$	$v = k[A]$	$\frac{\ln 2}{k}$
		$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$	
2	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{k[A]_0}$
		$kt = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$	
	$A + B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$	
		$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$	

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$$

$A \rightarrow P$ cu autocataliză

$$\upsilon = k[A][P]$$

$$kt = \frac{1}{[P]_0 + [A]_0} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)[P]_0}$$

3 $A + 2B \rightarrow P$ $\quad \upsilon = k[A][B]^2$

$$kt = \frac{2x}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2x)[B]_0} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$$

$n \geq 2$ $\quad A \rightarrow P$ $\quad \upsilon = k[A]^n$ $\quad \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$

$$kt = \frac{1}{n-1}\left\{\frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right\}$$

* $x = [P]$, şi $\upsilon = dx/dt$.

25.4. Reacţii în apropiere de echilibru

Se poate examina variaţia compoziţiei în timp în apropiere de echilibru, considerând procesul în care A se transformă în B cu ambele reacţii, atât directă, cât şi inversă, de ordinul 1:

$A \rightarrow B$ $\quad \upsilon = k[A]$

$B \rightarrow A$ $\quad \upsilon = k'[B]$

Concentraţia lui A scade datorită reacţiei directe (cu o viteză $k[A]$), dar creşte prin desfăşurarea reacţiei inverse (cu viteza $k'[B]$). Deci, viteza netă de variaţie este:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B]$$

Dacă iniţial concentraţia lui A este $[A]_0$ şi nu există produsul [B], atunci în orice moment $[A] + [B] = [A]_0$. Rezultă că:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0$$

Soluţia acestei ecuaţii diferenţiale de ordinul 1 (care se poate verifica prin derivare) este:

$$[A] = \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k + k'} \times [A]_0 \qquad (9)$$

Dependenţa concentraţiei de timp stabilită de această ecuaţie este trasată în Fig. 25.7. Pentru $t \rightarrow \infty$, concentraţiile tind la valorile de echilibru, care sunt date de realaţiile:

$$[A]_\infty = \frac{k'}{k + k'} \times [A]_0$$

$$[B]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty = \frac{k}{k + k'} \times [A]_0$$

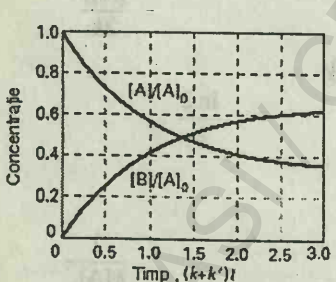


Fig. 25.7. Valorile concentraţiilor la echilibru sunt indicate de ec. 9, stabilită pentru reacţia A $\rightleftharpoons$ B de ordinul 1 în fiecare direcţie şi având $k = 2k'$.

BCU TRANSILVANIA UNIVERSITY LIBRARY

Rezultă pentru constanta de echilibru o expresie de forma:

$$K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k}{k'} \qquad (10)$$

Ecuaţia 10 reprezintă un rezultat foarte important, deoarece corelează o mărime termodinamică cu mărimi din expresiile vitezelor. Importanţa practică a ec. 10 constă în faptul că, dacă poate fi măsurată una din constantele de viteză, atunci cealaltă se obţine pe baza constantei de echilibru.

Exemplul 25.5. *Legătura constantei de echlibru cu constantele de viteză*

Să se arate că pentru o reacţie care are loc într-o secvenţă de etape, constanta globală de echilibru este produsul rapoartelor constantelor de viteză pentru fiecare etapă.

Metoda. Este suficient să se considere o secvenţă generală, dar simplă, de două etape, de exemplu:

$A + B \rightleftharpoons C + D$ (de ordin doi în fiecare sens;

k_a - constanta de viteză directă; k'_a - constanta de viteză inversă)

$C \rightleftharpoons E + F$ (reacţia directă de ordin 1, reacţia inversă de ordin 2;

k_b - constanta de viteză directă; k'_b - constanta de viteză inversă)

Procesul general este: $A + B \rightleftharpoons D + E + F$

(Se foloseşte simbolul $\rightleftharpoons$ pentru a desemna o reacţie care se desfăşoară în ambele sensuri, deci pentru reacţii de echilibru). Se scriu expresiile pentru viteza netă de formare a unei specii, în fiecare etapă (de exemplu pentru speciile A şi C). Apoi se egalează cu zero aceste viteze nete, corespunzând situaţiei la echilibru. Se obţin astfel relaţii între concentraţii. În final, se exprimă constanta globală de echilibru în funcţie de concentraţii şi se înlocuiesc relaţiile stabilite anterior, rezultând o expresie în termeni de constante de viteză.

Rezolvare. Vitezele nete de variaţie a concentraţiilor lui A şi C sunt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A][B] + k'_a[C][D]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_b[C] + k'_b[E][F]$$

La echilibru, toate reacţiile parţiale sunt şi ele la echilibru şi deci, pe baza vitezelor nete egale cu zero, se obţine:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_a}{k'_a} \qquad \frac{[E][F]}{[C]} = \frac{k_b}{k'_b}$$

Prin urmare, constanta globală de echilibru este:

$$K = \frac{[D][E][F]}{[A][B]} = \frac{[C][D][E[F]}{[A][B][C]} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C]} = \frac{k_a}{k'_a} \times \frac{k_b}{k'_b}$$

Comentariu. Când reacţia globală este suma mai multor etape, constanta de echilibru este produsul tuturor rapoartelor constantelor de viteză:

$$K = \frac{k_a}{k'_a} \times \frac{k_b}{k'_b} \times \ldots$$

unde k reprezintă constantele de viteză pentru reacţiile individuale directe şi k' - cele ale reacţiilor inverse corespunzătoare.

Exerciţiul E25.5. Să se confirme ecuaţia generală pentru secvenţa de reacţii la echilibru:

$$A + B \rightarrow 2C, \qquad C + D \rightarrow 2P, \qquad C + B \rightarrow D$$

25.5. Dependenţa vitezelor de reacţie de temperatură

Este cunoscut că vitezele celor mai multor reacţii cresc cu temperatura. Referitor la creşterea temperaturii cu 10°, multe reacţii au raportul constantelor de viteze k_{t+10}/k_t între 1,82 (hidroliza acetatului de metil) şi 4,13 (hidroliza zaharozei) pentru creşterea temperaturii de la 25°C la 35°C.

Parametri Arrhenius

O observaţie empirică arată că multe reacţii au constante de viteză care respectă **ecuaţia lui Arrhenius**:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (11)$$

Rezultă că graficul $\ln k$ funcţie de $1/T$ dă o dreaptă. Ecuaţia Arrhenius este cel mai des scrisă în forma:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad (12a)$$

Factorul A este denumit **factorul preexponenţial** sau **factor de frecvenţă**; E_a reprezintă **energia de activare**. Cele două mărimi, A şi E_a, se numesc **parametri Arrhenius** de reacţie, unele valori experimentale fiind date de tabelul 25.4.

Tabelul 25.4. Parametri Arrhenius

(1) Reacţii de ordinul 1	A/s^{-1}	E_a/(kJ/mol)
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3{,}98\times10^{13}$	160
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	$4{,}94\times10^{13}$	103,4
(2) Reacţii de ordinul 2	$A/(L\ mol^{-1}s^{-1})$	E_a/(kJ/mol)
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$8{,}0\times10^{10}$	42
$C_2H_5ONa + CH_3I$ în etanol	$2{,}42\times10^{11}$	81,6

Ecuaţia 12a este uneori scrisă într-o altă formă, care combină cei doi parametri:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$k = e^{-\Delta^{\neq}G/RT}, \qquad \text{sau} \qquad -RT\ln k = \Delta^{\neq}G \qquad (12b)$$

Mărimea $\Delta^{\neq}G$ se numeşte **energia de activare Gibbs.** Această expresie a constantei de viteză este asemănătoare cu expresia dintre constanta de echilibru şi energia Gibbs standard de reacţie (ec. 9.7a). În capitolul 27 se va vedea originea acestei analogii formale.

În acest capitol se vor considera parametrii Arrhenius ca nişte mărimi pur empirice, care ne permit discutarea variaţiei constantelor de viteză cu temperatura. Totuşi, merită să anticipăm interpretarea care se va da enegiei de activare E_a în §27.1. Se va vedea că *energia de activare este energia minimă pe care trebuie să o aibă reactanţii pentru a forma produşi de reacţie.* De exemplu, într-o reacţie în fază gazoasă se produc numeroase ciocniri pe secundă, dar numai o infimă proporţie din ele au energie suficientă pentru a da o reacţie. Fracţia de ciocniri cu o energie cinetică ce depăşeşte energia E_a este dată de distribuţia Boltzmann $e^{-E_a/RT}$, după cum descrie exact relaţia 12a. Deci factorul exponenţial din ec. 12a poate fi interpretat ca fracţia de ciocniri care au energia suficientă de a produce reacţia.

O interpretare analoagă a factorului preexponenţial este că el reprezintă viteza cu care au loc ciocnirile, indiferent de energia lor, iar produsul dintre A şi factorul exponenţial din ec. 12a ne arată viteza ciocnirilor ce produc reacţie. Aceste considerente se vor dezvolta în capitolul 27 şi se vor vedea analogiile pentru reacţii care se desfăşoară în lichide.

Exemplul 25.6. *Determinarea parametrilor Arrhenius*

S-a măsurat viteza reacţiei de ordinul doi, de descompunere a acetaldehidei (etanal, CH_3CHO), în domeniul de temperaturi 700-1000 K, rezultând constantele de viteză de mai jos. Să se calculeze energia de activare şi factorul preexponenţial.

T/K	700	730	760	790	810	840	910	1000
k/(L mol^{-1}s^{-1})	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Metoda. Conform ec. 11, datele pot fi analizate trasând graficul $\ln(k/\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1})$ funcţie de $1/(T/\text{K})$, care este o dreaptă. Panta este $(-E_a/R)/\text{K}$ şi ordonata la origine este $\ln A$.

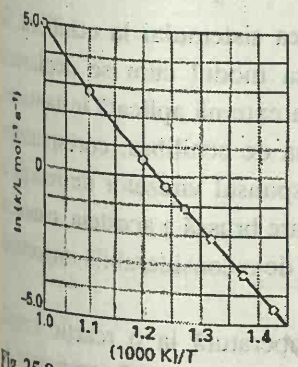


Fig. 25.8. Graficul Arrhenius al dependenţei $\ln k$ funcţie de $1/T$ pentru descompunerea CH_3CHO. Panta dreptei dă $-E_a/R$, iar ordonata la origine este $\ln A$.

Rezolvare. Graficul $\ln k$ funcţie de $1/T$ este redat de Fig. 25.8. Aplicarea metodei celor mai mici pătrate dă panta egală cu $-2{,}21\times10^4$ şi ordonata la origine 27,0. Prin urmare:

$$E_a = (2{,}21\times10^4\ \text{K})\times(8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) = 184\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$A = e^{27{,}0}\ \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1} = 5{,}3\times10^{11}\ \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Comentariu. De menţionat că A are aceleaşi unităţi cu k. Pantele şi ordonatele la origine sunt adimensionale, de aceea prelucrarea datelor se face cu atenţie, pentru a da valori numerice corecte.

Exerciţiul E25.6. Să se determine A şi E_a din următoarele date:

T/K	300	350	400	450	500
k/(L mol^{-1}s^{-1})	$7{,}9\times10^{6}$	$3{,}0\times10^{7}$	$7{,}9\times10^{7}$	$1{,}7\times10^{8}$	$3{,}2\times10^{8}$

[8×10^{10} L mol^{-1}s^{-1}; 23 kJ/mol]

Dependenţa de temperatură a unor reacţii este uneori non-Arrhenius. Totuşi, este posibil să se exprime această dependenţă prin definirea unei energii de activare astfel:

$$E_a = RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} \qquad (13a)$$

Această definiţie se reduce la cea anterioară, dacă energia de activare este independentă de temperatură. Astfel, utilizând $\mathrm{d}(1/T) = -\mathrm{d}T/T^2$, se poate rearanja ec. 13a:

$$E_a = -R\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}(1/T)} \qquad (13b)$$

şi se combină cu ec. 11, dacă E_a este independentă de temperatură. Definirea din ec. 13 este totuşi mai generală decât ec. 11, deoarece permite obţinerea valorii lui E_a din panta (la temperatura dorită) graficului ln$k$ funcţie de $1/T$, chiar dacă dependenţa nu este o dreaptă.

Ecuaţia 13a arată că, la energii de activare mai mari, dependenţa de temperatură a constantei de viteză este mai pronunţată, respectiv se produce o variaţie rapidă a acesteia cu temperatura.

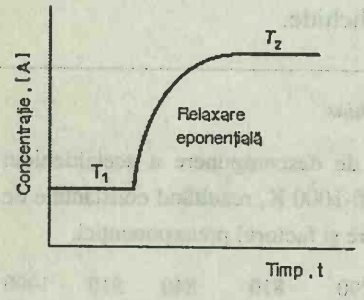


Fig. 25.9. Relaxarea exponenţială a concentraţiei de echilibru, când o probă este supusă unui salt de temperatură de la T_1 la T_2.

Metode de relaxare cu salt de temperatură

Termenul de **relaxare** semnifică revenirea sistemului la echilibru. Se utilizează în cinetica chimică pentru a indica modul cum se deplasează poziţia de echilibru a unei reacţii sub influenţa externă aplicată instantaneu, precum şi felul în care se modifică compoziţia de echilibru, corespunzător noilor condiţii (Fig. 25.9). Se va considera răspunsul vitezelor de reacţie la un **salt de temperatură**, respectiv la o schimbare bruscă a acesteia, cunoscut fiind faptul că studiile de timp de relaxare sunt de o considerabilă importanţă în cinetica reacţiilor rapide.

Dacă se aplică o creştere bruscă de temperatură la o reacţie simplă A $\rightleftharpoons$ B, de ordinul 1 în ambele sensuri, se ajunge la o nouă compoziţie de echilibru

$$x = x_0 \mathrm{e}^{-t/\tau} \qquad (14)$$

unde x este abaterea de la echilibru la noua temperatură la timpul t, x_0 este abaterea de la echilibru chiar în momentul saltului de temperatură, iar timpul de relaxare τ este definit de expresia:

$$\frac{1}{\tau} = k_a + k_b$$

JUSTIFICARE

La temperatura iniţială, viteza de variaţie a lui [A] este:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'_a[A] + k'_b[B]$$

nume

În aceste condiţii, la echilibru $d[A]/dt = 0$ şi concentraţiile sunt $[A]$ $[B]'_{ech}$. Prin urmare:

$$k'_a[A]'_{ech} = k'_b[B]'_{ech}$$

Când este crescută brusc temperatura, constantele de viteză devin k_a şi k_b, dar concentraţiile lui A şi B rămân pentru un moment la valorile vechi de echilibru. Deoarece sistemul nu mai este la echilibru, el îşi reajustează concentraţiile la noile valori de echilibru, date acum de relaţia:

$$k_a[A]_{ech} = k_b[B]_{ech}$$

iar viteza de reacţie depinde de noile constante de viteză.

Dacă se notează cu x abaterea lui [A] de la noua valoare de echilibru, atunci: $[A] = x + [A]_{ech}$ şi $[B] = [B]_{ech} - x$. Concentraţia lui [A] se va schimba în timp:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a(x + [A]_{ech}) + k_b(-x + [B]_{ech}) = -(k_a + k_b)x$$

pentru că cei doi termeni implicând concentraţiile de echilibru se reduc. Scriind $d[A]/dt = dx/dt$, ecuaţia de mai sus este o ecuaţie diferenţială de ordinul 1 cu soluţia dată de ec. 14.

Ecuaţia 14 arată modul în care concentraţia lui A (şi a lui B) revine la un nou echilibru, cu o viteză determinată de suma celor două noi constante de viteză. Deoarece constanta de echilibru în aceste noi condiţii este $K = k_a/k_b$, valoarea ei poate fi combinată cu rezultatele măsurătorilor de timp de relaxare, pentru a găsi valorile lui k_a şi k_b.

O cale de a realiza un salt de temperatură este descărcarea unei sarcini electrice printr-o soluţie, devenită conductivă prin adaos de ioni, dar se pot utiliza şi descărcările laser. Se pot realiza salturi de temperatură între 5 şi 10 K, într-un interval de 10^{-6} s. O utilizare importantă a acestei tehnici constă în determinarea vitezei reacţiei de transfer de proton:

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2\,H_2O(l)$$

prin măsurarea conductivităţii probei. Folosind un impuls de microunde pentru a încălzi proba, s-a experimentat un timp de relaxare de cca. 40 μs, la temperatura camerei. Acest timp de relaxare corespunde la $k = 1{,}4\times10^{11}$ L mol^{-1}s^{-1}, deci reacţia poate fi considerată una din cele mai rapide reacţii în fază lichidă (reacţia este şi mai rapidă în gheaţă, unde $k = 8{,}6\times10^{12}$ L mol^{-1}s^{-1}).

Exemplul 25.7. *Analiza unui experiment cu salt de temperatură*

Relaxarea în cazul reacţiei $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$ durează 37 μs la 298 K şi pH ≈ 7, iar $pK_w = 14{,}01$. Să se calculeze constantele de viteză pentru reacţiile directă şi inversă.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda. Este necesar să se deducă o expresie pentru timpul de relaxare τ în funcţie de k_1 (reacţia directă, de ordin 1) şi pentru k_2 (reacţia inversă, de ordin 2). Se poate proceda ca mai sus, dar va fi necesar să se facă presupunerea că abaterea de la echilibru (x) este atât de mică, încât termenii în x^2 pot fi neglijaţi. Se corelează k_1 şi k_2 cu constanta de echilibru, dar cu precauţie privind unităţile de măsură, deoarece K_w este adimensional.

Rezolvare. Viteza reacţiei directe este $k_1[H_2O]$, iar a celei inverse $k_2[H^+][OH^-]$. Acelaşi procedeu duce la:

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2\left([H^+]+[OH^-]\right)$$

Condiţia de echilibru este:

$$k_1[H_2O]_{ech} = k_2[H^+]_{ech}[OH^-]_{ech}$$

Din această expresie rezultă că:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{K_w(\text{mol L}^{-1})^2}{[H_2O]} = \frac{K_w}{55{,}6}\ \text{mol L}^{-1}$$

deoarece concentraţia molară a apei pure este 55,6 mol L^{-1}. Dacă se scrie $K = K_w/55{,}6 = 1{,}8\times10^{-16}$, se obţine:

$$\frac{1}{\tau} = k_2(K\ \text{mol L}^{-1} + [H^+]+[OH^-]) =$$

$$= k_2(K + K_w^{\frac{1}{2}} + K_w^{\frac{1}{2}})\ \text{mol L}^{-1} = (2{,}0\times10^{-7})\times k_2\ \text{mol L}^{-1}$$

Deci:

$$k_2 = \frac{1}{(37\times10^{-6}\ \text{s})\times(2{,}0\times10^{-7}\ \text{mol L}^{-1})} = 1{,}4\times10^{11}\ \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

şi:

$$k_1 = k_2K\ \text{mol L}^{-1} = 2{,}4\times10^{-5}\ \text{s}^{-1}$$

Comentariu. De notat cum se lucrează cu unităţile de măsură: K şi K_w sunt adimensionale, k_2 este exprimat în L mol^{-1} s^{-1} iar k_1 în s^{-1}.

Exerciţiul E 25.7. Să se deducă o expresie pentru timpul de relaxare a concentraţiei când reacţia $A + B \rightleftharpoons C + D$ este de ordinul 2 în ambele sensuri.

$[1/\tau = k([A] + [B])_{ech} + k'([C] + [D])_{ech}]$

Constanta de echilibru a unei reacţii variază cu temperatura dacă entalpia de reacţie este diferită de zero (§9.4), astfel că metoda saltului de temperatură are o largă aplicare. Compoziţia de echilibru depinde de asemenea de presiune în unele cazuri, astfel că pot fi folosite unele tehnici de salt de presiune.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

EXAMINAREA LEGILOR DE VITEZĂ

Se va trece la al doilea stadiu de analiză a datelor cinetice şi anume explicarea lor în funcţie de mecanismul de reacţie postulat.

25.6. Reacţii elementare

Cele mai multe reacţii se desfăşoară într-o secvenţă de etape numite **reacţii elementare**, fiecare implicând numai una sau două specii (molecule sau ioni). O reacţie elementară tipică este:

$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$$

(Nu se specifică faza speciilor în ecuaţia chimică a reacţiei elementare). Această ecuaţie arată că un atom de H reacţionează cu o moleculă de Br_2 pentru a produce o moleculă de HBr şi un atom de Br. **Molecularitatea** unei reacţii elementare reprezintă numărul de molecule care participă simultan la reacţie. Într-o **reacţie monomoleculară** (unimoleculară) o singură moleculă suferă o rearanjare de structură, ca în izomerizarea ciclopropanului (**1**) la propenă:

C_3H_6, ciclopropan

1

$$ciclo\text{-}C_3H_6 \rightarrow CH_3CH{=}CH_2$$

Într-o **reacţie bimoleculară** se ciocnesc două molecule şi schimbă între ele energie, atomi sau grupe de atomi sau suferă un alt fel de schimb, ca în reacţia dintre H şi Br_2, specificată mai sus. Este deosebit de important să se distingă molecularitatea de ordinul de reacţie:

Ordinul de reacţie este o mărime empirică obţinută din legea de viteză, dedusă experimental. Molecularitatea se referă la o reacţie elementară propusă ca o etapă individuală într-un mecanism.

În contrast cu cazul general, legea de viteză a unei reacţii elementare poate fi scrisă direct pe baza ecuaţiei chimice. Astfel, legea de viteză a unei reacţii elementare monomoleculare este de ordinul 1 referitor la reactant:

$$A \rightarrow \text{Produşi} \qquad \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \tag{15}$$

O reacţie monomoleculară este de ordinul 1, deoarece numărul de molecule din componentul A care se descompun într-un interval scurt este proporţional cu numărul de molecule disponibile să reacţioneze. (Adică, în acelaşi interval de timp, se descompun de 10 ori mai multe molecule când există iniţial 1000 de molecule de A, decât în cazul în care sunt prezente numai 100 de molecule.) Prin urmare, viteza de descompunere a lui A este proporţională cu concentraţia sa molară.

O reacţie bimoleculară elementară are o lege de viteză de ordinul 2:

$$A + B \rightarrow \text{Produşi} \qquad \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \tag{16}$$

O reacţie bimoleculară este de ordinul 2, deoarece viteza ei este proporţională cu viteza cu care reactanţii se ciocnesc şi care este proporţională cu concentraţia lor. Prin urmare, dacă se presupune (sau se postulează) că o reacţie are o singură etapă - procesul bimolecular - atunci se poate scrie direct legea de viteză (şi apoi aceasta se testează). Reacţiile

elementare bimoleculare corespund multor reacţii omogene, cum ar fi dimerizarea alchenelor sau dienelor, precum şi reacţii ca:

$$CH_3I\ (alc) + CH_3CH_2O^-\ (alc) \rightarrow CH_3OCH_2CH_3\ (alc) + I^-\ (alc)$$

unde "alc" simbolizează soluţie alcoolică). Mecanismul acestei reacţii se crede că are o singură etapă elementară:

$$CH_3I + CH_3CH_2O^- \rightarrow CH_3OCH_2CH_3 + I^-$$

Mecanismul este în acord cu legea de viteză observată experimental:

$$\upsilon = k[CH_3I][CH_3CH_2O^-]$$

Interpretarea unei legi de viteză este plină de riscuri, parţial deoarece o lege de ordinul 2, de exemplu, poate rezulta dintr-o schemă de reacţie complexă. Se va vedea în continuare cum se succed etapele simple într-un mecanism şi cum se ajunge la legea de viteză corespunzătoare. Se subliniază că *dacă reacţia este un proces bimolecular elementar, atunci el are o cinetică de ordinul 2 dar dacă cinetica este de ordinul 2, reacţia ar putea fi complexă.* Mecanismul postulat poate fi examinat numai printr-o cercetare detaliată a sistemului şi prin investigarea produşilor secundari sau a intermediarilor în timpul reacţiei. Una din căi, spre exemplu, a fost analiza detaliată prin care s-a arătat că reacţia $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$ se produce printr-un mecanism complex, după ce mulţi ani fusese acceptat un mecanism bimolecular, în care cei doi parteneri îşi schimbă atomii în timpul ciocnirii.

25.7. Reacţii elementare consecutive

Unele reacţii se produc cu formarea unui intermediar, ca de exemplu reacţiile monomoleculare consecutive (succesive):

$$A \xrightarrow{k_a} B \xrightarrow{k_b} C$$

Un exemplu este dezintegrarea radioactivă:

$$^{239}U \xrightarrow{23.5\,min} {}^{239}Np \xrightarrow{2.35\,zile} {}^{239}Pu$$

(timpii reprezintă perioadele de înjumătăţire). Se vor evidenţia caracteristicile acestui tip de reacţie prin introducerea legilor de viteză pentru variaţia concentraţiei fiecărei substanţe.

Variaţia concentraţiei în timp

Viteza unei descompuneri monomoleculare a lui A este:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \qquad (17a)$$

în care nu se revine la substanţa A. Intermediarul B este format din reacţia lui A (cu o viteză $k_a[A]$), dar se descompune în C (cu o viteză $k_b[B]$). Viteza netă de formare a lui B este prin urmare:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_b[B] \qquad (17b)$$

BCU IAŞI / CENTRUL VECHI LIBRARY

Produsul C este rezultatul descompunerii monomoleculare a lui B:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b[B] \qquad (17c)$$

Se presupune că este prezent iniţial numai A, cu o concentraţie $[A]_0$.

Prima dintre legile de viteză este o simplă descompunere de ordinul 1, astfel că:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t} \qquad (18a)$$

Când această expresie este înlocuită în ec. 17b şi se pune $[B]_0 = 0$, soluţia este:

$$[B] = \frac{k_a}{k_b - k_a} \times (e^{-k_a t} - e^{-k_b t})[A]_0 \qquad (18b)$$

În orice moment există bilanţul:

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0$$

astfel că:

$$[C] = \left\{1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a}\right\}[A]_0 \qquad (18c)$$

În Fig. 25.10 se vede cum concentraţia intermediarului creşte până la un maxim şi apoi scade la zero. Concentraţia produsului C creşte de la zero până la valoarea $[A]_0$.

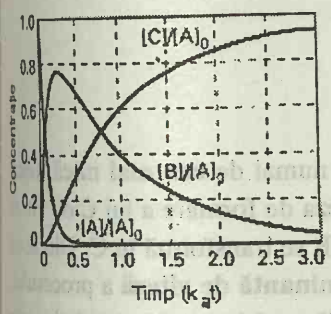


Fig. 25.10. Variaţia concentraţiilor lui A, B şi C într-o schemă de reacţii consecutive: $A \rightarrow B \rightarrow C$. Curbele sunt trasate pe baza ec. 18, luând $k_a = 10\ k_b$. Dacă B este produsul dorit, este important să se deducă timpul la care concentraţia lui este maximă (vezi exemplul 25.8).

Exemplul 25.8. *Analiza reacţiilor consecutive*

Se presupune că într-un proces industrial în şarje se produce dintr-o substanţă A produsul dorit B; acesta, la rândul lui, se descompune într-un produs fără valoare C, fiecare etapă fiind de ordinul 1. La ce moment produsul B va fi prezent în concentraţia maximă?

Metoda. Dependenţa de timp a concentraţiei lui B este dată de ec. 18b. Se poate evalua prin derivare timpul la care curba trece printr-un maxim, prin calcularea lui $d[B]/dt$ şi egalarea cu zero.

Rezolvare. Din ec. 18b rezultă că:

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{k_a[A]_0(k_a e^{-k_a t} - k_b e^{-k_b t})}{k_b - k_a}$$

Această viteză este egală cu zero pentru:

$$k_a e^{-k_a t} = k_b e^{-k_b t}$$

Prin urmare, timpul la care B are concentraţia maximă este:

$$t = \frac{1}{k_a - k_b} \ln \frac{k_a}{k_b}$$

Comentariu. Pentru o valoare dată a lui $k_a > k_b$, când k_b creşte, atunci timpul la care [B] este maxim creşte, iar randamentul de producere a lui B creşte.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exerciţiul E25.8. Să se calculeze concentraţia maximă a lui B şi să se justifice ultima remarcă.

$$\left[\frac{[B]_{max}}{[A]_0}=\left(\frac{k_a}{k_b}\right)^c, \text{ unde } c=\frac{k_b}{k_a-k_b}\right]$$

Etapa determinantă de viteză

Se presupune $k_b >> k_a$; atunci, ori de câte ori se formează o moleculă B, ea se descompune în C. Deoarece

$$e^{-k_b t} << e^{-k_a t} \qquad \text{şi} \qquad k_b - k_a \approx k_b$$

ecuaţia 18c se reduce la:

$$[C] = (1 - e^{-k_a t})[A]_0$$

ceea ce înseamnă că formarea lui C depinde numai de **cea mai mică** dintre cele două constante de viteză. Respectiv, viteza de formare a lui C de viteza cu care *B* se formează şi nu de viteza cu care B se transformă în C. Din acest motiv, etapa A → B se numeşte **etapă determinantă de viteză** a procesului. Existenţa sa este asemănătoare cu o autostradă cu 6 benzi de circulaţie, care se îngustează la un pod cu o singură bandă; viteza traficului va fi determinată de viteza de traversare a podului. Consideraţii similare se aplică şi la mecanisme mai complicate; în toate cazurile, etapa de viteză determinantă de viteză este aceea cu constanta de viteză cea mai mică (la reacţiile consecutive).

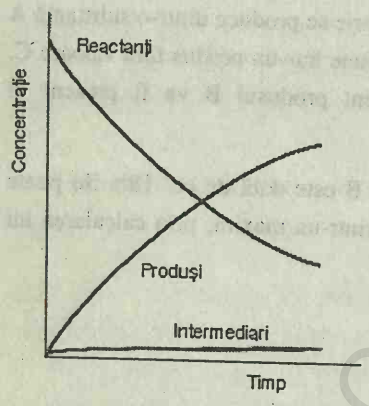


Fig. 25.11. Condiţii ce justifică aproximaţia stării staţionare. Se presupune că pentru intermediari concentraţiile rămân scăzute şi se schimbă foarte puţin în timpul desfăşurării reacţiei.

Aproximaţia stării staţionare

O caracteristică a calculelor cinetice este creşterea considerabilă a complexităţii matematice pentru mecanisme de reacţie care au mai mult decât două etape. Astfel, un mecanism implicând mai multe etape va fi de nerezolvat analitic şi sunt necesare alte metode. O cale este integrarea numerică a legilor de viteză. O alternativă, care continuă să fie larg utilizată pentru că duce la expresii convenabile şi rezultate mai uşor de interpretat, este de a face o aproximare.

Aproximaţia stării staţionare presupune că în majoritatea timpului de reacţie vitezele de variaţie a concentraţiilor tuturor intermediarilor sunt neglijabil de mici (Fig. 25.11):

$$\frac{d[\text{Intermediar}]}{dt} = 0$$

Această aproximaţie simplifică mult discuţia schemelor de reacţie. De exemplu, când se aplică la un mecanism de etape consecutive de ordinul 1, se pune $d[B]/dt = 0$ în ec. 17b, care devine:

$$k_a[A] - k_b[B] = 0$$

Atunci:

$$[B] = \frac{k_a}{k_b} \times [A]$$

Substituind această valoare a lui [B] în ec. 17c se obţine:

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b[B] = k_a[A]$$

Se vede că C este format prin descompunerea de ordinul 1 a lui A, cu o constantă de viteză k_a, respectiv constanta de viteză a etapei determinante de viteză (cea mai lentă). Se poate scrie direct soluţia acestei ecuaţii şi, prin substituirea soluţiei pentru [A] în ec. 18a şi integrare rezultă:

$$[C] = k_a[A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = (1 - e^{-k_a t})[A]_0$$

Se obţine aproximativ acelaşi rezultat ca mai sus, dar printr-o demonstraţie mult mai directă.

Exemplul 25.9. *Utilizarea aproximaţiei stării staţionare*

Să se deducă legea de viteză pentru descompunerea N_2O_5:

$$2N_2O_5\,(g) \rightarrow 4NO_2\,(g) + O_2\,(g) \qquad \upsilon = k[N_2O_5]$$

pe baza următorului mecanism:

$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	k_a
$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	k'_a
$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + NO$	k_b
$NO + N_2O_5 \rightarrow 3\,NO_2$	k_c

Metoda. Mai întâi se identifică intermediarii (speciile care apar în etapele de reacţie dar nu apar în reacţia globală) şi apoi se scriu expresiile pentru vitezele lor nete de formare. Apoi, toate vitezele nete de variaţie a concentraţiilor intermediarilor sunt egalate cu zero şi ecuaţiile rezultate se rezolvă algebric.

Rezolvare. Intermediarii sunt NO şi NO_3; vitezele nete de variaţie a concentraţiilor sunt:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_b[NO_3][NO_2] - k_c[NO][N_2O_5]$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_a[N_2O_5] - k'_a[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3]$$

Conform aproximaţiei stării staţionare se pun ambele viteze egale cu zero:

$$k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5] = 0$$

$$k_a[N_2O_5] - k'_a[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] = 0$$

Viteza netă de variaţie a concentraţiei lui N_2O_5 este:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k'_a[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5]$$

Înlocuind concentraţiile intermediarilor din ecuaţiile de mai sus rezultă:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{2k_a k_b[N_2O_5]}{k'_a + k_b}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece $\nu(N_2O_5) = -2$, viteza de reacţie este:

$$\upsilon = k[N_2O_5], \qquad \text{unde} \qquad k = \frac{k_a k_b}{k'_a + k_b}$$

Comentariu. Descompunerea N_2O_5 este o reacţie problematică, deoarece viteza ei descreşte mai rapid decât este de aşteptat la presiuni joase. Se crede că aceasta se datoreşte modificării valorilor constantelor de viteză (în special k'_a).

Exerciţiul E25.9. Să se deducă legea de viteză pentru descompunerea ozonului, prin reacţia $2O_3\,(g) \rightarrow 3O_2\,(g)$, pe baza unui mecanism de tipul:

$$O_3 \rightarrow O_2 + O \qquad k_a$$
$$O_2 + O \rightarrow O_3 \qquad k'_a$$
$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad k_b$$

$$\left[\upsilon = \frac{k_a k_b [O_3]^2}{k'_a [O_2] + k_b [O_3]}\right]$$

Reacţii cu preechilibru

După discutarea unei secvenţe simple de reacţii consecutive, se va discuta în continuare un mecanism ceva mai complicat:

$$A + B \underset{k'_a}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} C \xrightarrow{k_b} P \qquad (19)$$

unde prin C s-a notat intermediarul. Această schemă implică un **preechilibru,** în care un intermediar este în echilibru cu reactanţii. Preechilibrul apare când vitezele de formare a intermediarului şi de descompunere a lui trecând din nou în reactanţi sunt mult mai rapide decât viteza de formare a produşilor; astfel de condiţii sunt posibile când $k'_a >> k_b$ dar nu când $k_b >> k'_a$. Deoarece se presupune că A, B şi C sunt în echilibru, se poate scrie:

$$\frac{[C]}{[A][B]} = K, \qquad \text{unde} \qquad K = \frac{k_a}{k'_a}$$

În scrierea acestor ecuaţii s-a presupus că viteza de reacţie a lui C pentru a forma P este prea lentă pentru a afecta menţinerea preechilibrului (vezi exemplul 25.10). Viteza de formare a lui P se poate scrie acum:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[C] = k_b K[A][B]$$

Această lege de viteză are forma unei reacţii de ordinul 2 cu o constantă de viteză compusă:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B], \quad \text{cu} \qquad k = k_b K = \frac{k_a k_b}{k'_a} \qquad (20)$$

Exemplul 25.10. *Analiza unui preechilibru*

Să se repete calculul reacţiei cu preechilibru, dar fără ignorarea faptului că substanţa C reacţionează lent ca să devină produsul P.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda. Se începe cu scrierea vitezelor nete de variaţie a concentraţiilor substanţelor şi apoi se apelează la aproximaţia stării staţionare pentru a obţine viteza de variaţie a concentraţiei lui P.

Rezolvare. Vitezele nete de variaţie ale lui P şi C sunt:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[C]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_a[A][B] - k'_a[C] - k_b[C] \approx 0$$

Prin rezolvarea celei de-a doua ecuaţii:

$$[C] = \frac{k_a[A][B]}{k'_a + k_b}$$

Când se substituie în expresia vitezei de formare a lui P, rezultă:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B], \quad \text{unde} \quad k = \frac{k_a k_b}{k'_a + k_b}$$

Comentariu. Această expresie se reduce la aceea a ec. 20, când constanta de viteză pentru descompunerea lui C în produşi este mult mai mică decât pentru descompunerea în reactanţi, $k_b << k'_a$.

Exerciţiul E 25.10. Să se arate că mecanismul cu preechilibru:

$$2A \overset{K}{\rightleftharpoons} B \text{ urmat de } B+C \xrightarrow{k_b} P$$

are ca rezultat o reacţie globală de ordinul trei. $[d[P]/dt = k_b K[A]^2[B]]$

Reacţii de ordinul 3

Pentru a arăta cum o ipoteză de preechilibru ne poate ajuta să elucidăm un mecanism, se va da exemplul oxidării NO, care este o ecuaţie de ordinul 3:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \qquad \frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO]^2[O_2] \qquad (21)$$

O variantă ar fi o singură etapă - o reacţie trimoleculară. Totuşi, o astfel de etapă ar necesita ciocnirea simultană a trei particule, ceea ce nu se întâmplă frecvent. Mai mult, s-a observat că viteza de reacţie scade cu temperatura. Aceasta dovedeşte existenţa unui mecanism complex, deoarece reacţiile simple se desfăşoară aproape întotdeauna mai rapid la temperaturi mai mari.

Un mecanism care corespunde legii de viteză de mai sus şi dependenţei de temperatură este preechilibrul:

$$\text{(a) } 2NO \rightleftharpoons N_2O_2 \qquad K = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

urmat de o reacţie bimoleculară simplă:

$$\text{(b) } N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad \frac{d[NO_2]}{dt} = k_b[N_2O_2][O_2]$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se obţine viteza de reacţie prin combinarea celor două relaţii:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_b K[NO]^2[O_2]$$

care are forma globală observată a reacţiei de ordinul 3.

Mecanismul respectă dependenţa anormală de temperatură, deoarece K scade cu temperatura; dimerizarea NO este o reacţie exotermă, iar din termodinamică se ştie că scăderea temperaturii implică scăderea constantei de echilibru (§9.4) pentru astfel de procese. Prin urmare, deoarece k_b creşte considerabil cu temperatura, constanta de viteză $k = k_b K$ scade când temperatura creşte, ceea ce corespunde la o energie aparentă de activare negativă.

Exemplul 25.11. *Calculul energiei de activare aparente*

Să se calculeze energia de activare a unei reacţii cu preechilibru şi să se arate că ea poate fi negativă.

Metoda. Procedura formală pentru calculul energiei de activare este specificată de ec. 13a. Cum s-a văzut deja, constanta globală de viteză pentru o reacţie cu preechilibru are forma $k = k_a k_b / k'_a$, astfel că se introduce această expresie în ec. 13a. Se presupune că fiecare etapă individuală are o dependenţă Arrhenius, cu energiile de activare ε_a, ε'_a şi respectiv ε_b.

Rezolvare. Din ec. 13a se obţine:

$$E_a = RT^2 \frac{d\ln k}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT}\left(\ln \frac{k_a k_b}{k'_a}\right) =$$

$$= RT^2 \left(\frac{d\ln k_a}{dT} + \frac{d\ln k_b}{dT} - \frac{d\ln k'_a}{dT}\right) = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon'_a$$

Dacă energia de activare ε'_a este mai mare decât suma celorlalte două energii de activare, atunci E_a va fi negativă şi reacţia va forma produşi mai lent la temperaturi mai mari decât la temperaturi joase.

Comentariu. O reacţie cu energie de activare mare este mai sensibilă la variaţia temperaturii, decât una cu energia de activare mică. Prin urmare, viteza de descompunere a lui AB în reactanţi creşte mai intens cu temperatura decât oricare din reacţiile directe.

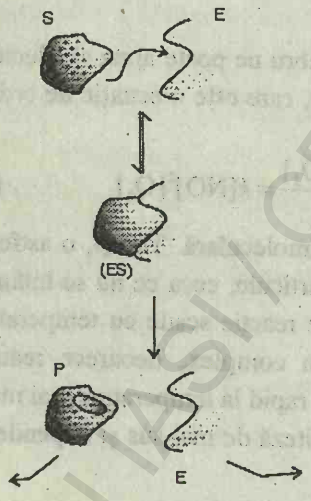


Fig. 25.12. Mecanismul Michaelis-Menten de acţiune a enzimei. S-a arătat numai un fragment din molecula de enzimă E de dimensiuni foarte mari.

Mecanismul Michaelis-Menten

Un alt exemplu în care se formează un intermediar este **mecanismul Michaelis-Menten** de acţiune a enzimelor. Viteza unei reacţii catalizate enzimatic, în care un substrat S este convertit în produşii P depinde de concentraţia enzimei E, chiar dacă enzima nu suferă o schimbare netă. Mecanismul propus (Fig. 25.12) este:

$$E + S \underset{k'_a}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_b} P + E \qquad (22)$$

BIBLIOTECA UNIVERSITARA IASI

În acest mecanism, ES reprezintă o stare de asociere a enzimei cu substratul. Acest mecanism are aceeaşi formă cu cea tratată în exemplul 25.10, astfel încât se poate deduce că:

$$[ES] = \frac{k_a[E][S]}{k'_a + k_b}$$

[E] şi [S] reprezintă concentraţiile enzimei libere şi respectiv substratului liber, iar $[E]_0$ este concentraţia totală a enzimei. Vom avea, deci, relaţia:

$$[E] + [ES] = [E]_0$$

Deoarece se adaugă numai puţină enzimă, concentraţia substratului liber este aproape egală cu a substratului total şi se poate ignora faptul că [S] diferă puţin de $[S]_{total}$. În consecinţă:

$$[ES] = \frac{k_a([E]_0 - [ES])[S]}{k'_a + k_b}$$

care prin rearanjare dă:

$$[ES] = \frac{k_a[E]_0[S]}{k'_a + k_b + k_a[S]}$$

Rezultă că viteza de formare a produsului este:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[E]_0, \qquad \text{unde} \quad k = \frac{k_b[S]}{K_M + [S]} \tag{23a}$$

Constanta Michaelis K_M este:

$$K_M = \frac{k_b + k'_a}{k_a} \tag{23b}$$

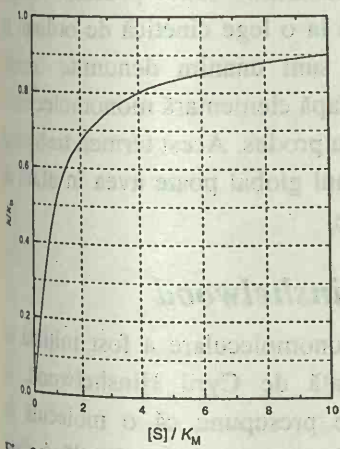


Fig. 25.13. Dependenţa constantei de viteză efectivă k de concentraţia substratului, conform mecanismului Michaelis-Menten.

Conform ecuaţiei (23a), viteza enzimolizei variază liniar cu concentraţia acesteia, dar are o dependenţă mai complicată de concentraţia substratului (Fig. 25.13). Astfel, când $[S] >> K_M$, legea de viteză din ecuaţia 23a se reduce la:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[E]_0$$

şi este de ordinul zero în S. Acest rezultat arată că viteza este constantă; există atât de mult S prezent, încât el saturează enzima, astfel că formarea produşilor este limitată de viteza cu care se transformă ES. În plus, viteza de formare a produşilor are un maximum, iar $k_b[E]_0$ reprezintă **viteza maximă** a reacţiei enzimatice; k_b se mai numeşte **număr maxim de turnover**. Pentru o concentraţie mică de S astfel că $[S] << K_M$, viteza de formare a produşilor este:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_b}{K_M}[E]_0[S]$$

Acum, viteza este proporţională cu [S], precum şi cu $[E]_0$.

Rezultă din ec. 23a că:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_b} + \frac{K_M}{k_b[S]} \tag{24}$$

Deci, un grafic liniar $1/k$ funcţie de $1/[S]$ va da valorile lui k_b (din extrapolarea la $1/[S] = 0$) şi K_M (din panta, K_M/k_b). Cu toate acestea, graficul nu poate da valorile constantelor de viteză individuale k_a şi k'_a, care apar în

K_M. De aceea se aplică tehnica curgerii stopate, prin care se obţin date suplimentare, deoarece poate fi evaluată viteza de formare a complexului enzimă - substrat prin măsurarea concentraţiei acestuia după amestecarea enzimei cu substratul. Din acest procedeu rezultă k_a, iar k'_a se calculează prin combinarea acestui rezultat cu valoarea lui K_M.

25.8. Reacţii monomoleculare

Unele reacţii în fază gazoasă urmează o cinetică de ordinul 1, cum ar fi reacţia menţionată anterior, de izomerizare a ciclopropanului:

$$ciclo\text{-}C_3H_6 \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 \qquad \upsilon = k[ciclo\text{-}C_3H_6]$$

Problema legilor de viteză de ordinul 1 este că se presupune că o moleculă capătă suficientă energie pentru a reacţiona, ca rezultat al ciocnirilor cu alte molecule. Dar, ciocnirile sunt procese simple bimoleculare, deci cum pot ele să conducă la o lege cinetică de ordinul 1? Reacţiile în fază gazoasă de ordinul 1 sunt unanim denumite "reacţii monomoleculare", deoarece ele implică o etapă elementară monomoleculară, în care molecula de reactant se transformă în produs. Acest termen trebuie să fie folosit cu precauţie, deoarece mecanismul global poate avea în afară de etape monomoleculare şi etape bimoleculare.

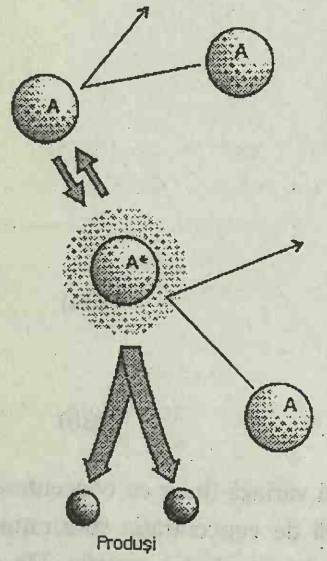


Fig. 25.14. O reprezentare a mecanismului Lindemann-Hinshelwood pentru reacţii monomoleculare. Specia A este excitată prin ciocnirea cu o altă specie A, iar molecula excitată A* poate fi dezactivată printr-o ciocnire cu altă moleculă A sau se poate descompune printr-un proces monomolecular pentru a forma produşi.

Mecanismul Lindemann-Hinshelwood

Prima explicare reuşită a reacţiilor monomoleculare a fost iniţiată de Frederick Lindemann (1921) şi completată de Cyril Hinshelwood. În **mecanismul Lindemann-Hinshelwood** se presupune că o moleculă de reactant A devine excitată energetic prin ciocnire cu altă moleculă A (Fig. 25.14):

$$A + A \rightarrow A^* + A \qquad \frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 \qquad (25a)$$

Molecula excitată poate pierde excesul de energie prin ciocnirea cu altă moleculă:

$$A + A^* \rightarrow A + A \qquad \frac{d[A^*]}{dt} = -k'_a[A^*][A] \qquad (25b)$$

Pe de altă parte, molecula excitată poate să se transforme singură în produşii P, adică poate să sufere o descompunere monomoleculară:

$$A^* \rightarrow P \qquad \frac{d[A^*]}{dt} = -k'_b[A^*] \qquad (25c)$$

Dacă etapa monomoleculară este suficient de lentă, pentru a fi determinantă de viteză, reacţia globală va avea o cinetică de ordinul întâi, cum s-a şi observat experimental. Se poate demonstra explicit această lege de viteză, prin aplicarea aproximaţiei stării staţionare la viteza netă de formare a lui A*:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k'_a[A^*][A] - k_b[A^*] \approx 0$$

Soluţia acestei ecuaţii este:

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

$$[A^*] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k'_a[A]}$$

astfel că legea cinetică de formare a lui P este:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_a k_b[A]^2}{k_b + k'_a[A]} \qquad (26)$$

În această primă formă, legea de viteză nu este de ordinul 1. Totuşi, dacă viteza de dezactivare prin ciocniri (A*,A) este mult mai mare decât viteza descompunerii monomoleculare, în sensul că:

$$k'_a[A^*][A] >> k_b[A^*] \qquad \text{sau} \qquad k'_a[A] >> k_b \qquad (27)$$

atunci se poate neglija k_b la numitor şi se obţine:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A], \qquad \text{unde} \qquad k = \frac{k_a k_b}{k'_a} \qquad (28)$$

Expresia (28) este acum o lege cinetică de ordinul 1, ceea ce era de arătat.

Se poate testa mecanismul Lindemann-Hinshelwood dacă prevede o cinetică globală de ordinul 2, atunci când concentraţia (sau presiunea parţială) lui A este scăzută. Astfel, când $k'_a[A] << k_b$, legea de viteză din ec. 26 devine aproximativ:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[A]^2$$

Sensul fizic al schimbării de ordin este că la presiuni scăzute etapa determinantă de viteză este formarea bimoleculară a lui A*. Dacă se scrie legea completă de viteză din ec. 26:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A], \qquad \text{cu} \qquad k = \frac{k_a k_b[A]}{k_b + k'_a[A]} \qquad (29)$$

atunci expresia pentru constanta de viteză efectivă k poate fi rearanjată:

$$\frac{1}{k} = \frac{k'_a}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a[A]} \qquad (30)$$

Deci, un test al teoriei va fi graficul $1/k$ funcţie de $1/[A]$, care trebuie să fie o dreaptă.

În timp ce mecanismul Lindemann-Hinshelwoood este în acord cu schimbarea de ordin la reacţii monomoleculare, el nu explică în detaliu procesele care au loc. În graficul $1/k$ funcţie de $1/[A]$ (Fig. 25.15) care se obţine experimental, se observă o curbură pronunţată, corespunzând unei valori mai mari pentru k (respectiv o valoare mai mică pentru $1/k$) la presiuni mari (valori mici ale raportului $1/[A]$).

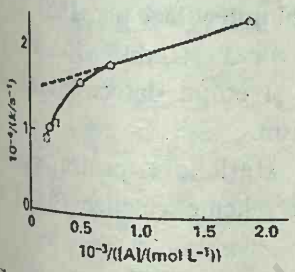


Fig. 25.15. Dependenţa de presiune a constantei de viteză a izomerizării monomoleculare a *trans*-CHD=CHD, arătând o abatere pronunţată de la liniaritate, aşa cum prevede ec. 30 bazată pe mecanismul Lindemann-Hinshelwood.

Perfecţionări ale teoriei

Unul din motivele de neconcordanţă cu experienţa este că mecanismul Lindemann-Hinshelwood nu reuşeşte să explice modul în care molecula se poate excita înainte de realizarea reacţiei. De exemplu, la izomerizarea ciclopropanului, etapa hotărâtoare este ruperea unei legături C–C, care se petrece atunci când legătura este înalt excitată vibraţional. Totuşi, în ciocnirea care produce excitaţia, energia de exces este repartizată tuturor

legăturilor precum şi rotaţiei moleculei, astfel că izomerizarea apare numai după ce energia se acumulează la o legătură critică. Existenţa acestei întârzieri sugerează că trebuie să se distingă între molecula cu **energie înaltă** A*, cu energia de exces dispersată pe diferite moduri şi **starea activată** $A^{\dagger}$, unde excitaţia este specifică pentru o legătură şi molecula este stabilizată pentru reacţie. Partea monomoleculară a mecanismului ar trebui modificată în forma:

$$A^* \rightarrow A^{\dagger} \rightarrow P$$

cu o constantă de viteză pentru fiecare etapă. Valorile constantelor de viteză sunt corelate cu numerele cuantice de vibraţie şi cu frecvenţele de vibraţie în **teoria Rice-Ramsperger-Kassel** (teoria RRK) a reacţiilor monomoleculare iar **teoria RRKM**, mai sofisticată (unde M provine de la Marcus), ţine cont în plus de efectele rotaţiei moleculare. Descrierea acestor teorii se poate găsi în monografiile menţionate în *Bibliografie*.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. **Tehnicile** pentru măsurarea concentraţiilor reactanţilor şi produşilor (§25.1).
2. Definiţia **vitezei de reacţie** (ec. 1).
3. Semnificaţia **legii de viteză** şi a **constantei de viteză** de reacţie (§25.2).
4. Definiţia **ordinului de reacţie** şi a **ordinului global** de reacţie (§25.2).
5. **Metoda izolării** pentru simplificarea determinării ordinului de reacţie, semnificaţia unei **legi de viteză pseudomonomoleculare** şi **metoda vitezelor iniţiale** (ec. 4).
6. **Legile de viteză integrate** pentru reacţii de ordinul întâi şi doi (ec. 5 şi 7).
7. Definiţia **timpului de înjumătăţire** al unei specii şi independenţa acestuia de concentraţie pentru reacţii de ordinul întâi (ec. 6).
8. Desfăşurarea în timp a **reacţiilor în apropiere de echilibru** (reacţii opuse), când reacţia inversă este importantă (ec. 9) şi relaţia dintre **constanta de echilibru** şi constantele de viteză ale reacţiilor directă şi inversă (ec. 10 şi exemplul 25.5).
9. **Ecuaţia Arrhenius** (ec. 11) pentru dependenţa de temperatură a constantei de viteză şi **parametrii Arrhenius** de reacţie.
10. Utilizarea **metodelor de relaxare** şi în particular **relaxarea după un salt de temperatură,** pentru măsurarea constantelor de viteză (§25.5).
11. **Mecanismul de reacţie** descris prin reacţii **elementare** şi clasificarea constantelor de viteză după **molecularitatea** lor (§25.6).
12. Legile de viteză pentru reacţiile elementare **monomoleculare şi bimoleculare** (ec. 15 şi 16).
13. Legea globală de viteză stabilită din reacţii **consecutive** (§25.7) şi **etapa determinantă de viteză** într-un mecanism.
14. **Aproximaţia stării staţionare** pentru simplificarea analizei unei scheme cinetice (§25.7 şi exemplul 25.9).
15. Ipoteza stabilirii unui **preechilibru** şi analiza aproximativă a unei scheme cinetice (§25.7).
16. **Mecanismul Michaelis-Menten** de acţiune a enzimelor (ec. 22).
17. **Mecanismul Lindemann-Hinshelwood al reacţiilor monomoleculare** (§25.8) şi perfecţionări ale teoriei.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

26 CINETICA REACŢIILOR COMPLEXE

Reacţii înlănţuite
26.1. Structura reacţiilor înlănţuite
26.2. Explozii
26.3. Reacţii fotochimice

Cinetica polimerizării
26.4. Polimerizarea în lanţ
26.5. Polimerizarea în trepte

Cataliză şi oscilaţii
26.6. Cataliza omogenă
26.7. Autocataliza
26.8. Reacţii oscilante
26.9. Haosul chimic

Verificarea cunoştinţelor

Acest capitol extinde materialul introdus în capitolul 25, arătând cum sunt tratate mecanismele de reacţie mai complexe. În particular, se vor discuta reacţiile în lanţ şi se va vedea că se obţin în anumite condiţii legi de viteză foarte simple, deşi mecanismele pot fi complicate. Pe de altă parte, se va vedea că mecanismele înlănţuite pot conduce la legi de viteză complexe. În anumite condiţii, o reacţie în lanţ poate deveni puternic explozivă şi se vor evidenţia cauzele acestei comportări. O valorificare importantă a acestor probleme mai complicate este tratarea reacţiilor de polimerizare. Aici se va arăta că există două clase principale de procese de polimerizare, iar masa molară medie a produsului variază în timp în forme caracteristice. Rezultă de aici că timpul în care se experimentează o reacţie de polimerizare poate influenţa proprietăţile fizico-chimice ale polimerului rezultat. În final, se vor considera cele mai complexe tipuri de reacţii, în care concentraţiile intermediarilor şi ale produşilor oscilează în timp. Deşi legile de viteză pot fi precis cunoscute, în anumite circumstanţe compoziţia sistemului nu poate fi dedusă teoretic. Motivaţia fizică pentru această comportare este sistemul complex de relaţii între concentraţiile diferitelor specii. Complexitatea matematică (care reflectă procesele chimice ce stau la baza acestui fenomen) este dată de neliniaritatea ecuaţiilor diferenţiale cuplate, care descriu cinetica de reacţie.

Multe reacţii au loc prin mecanisme care implică mai multe etape elementare, iar unele au loc cu o viteză acceptabilă numai în prezenţa unui catalizator. Există şi alte reacţii care se produc prin mecanisme în care există conexiune inversă (feedback) pozitivă sau negativă, respectiv în care prezenţa produşilor poate influenţa (pozitiv sau negativ) viteza de creştere a concentraţiei produşilor. În acest capitol se vor dezvolta conceptele introduse în capitolul 25 referitoare la aceste tipuri speciale de reacţii.

REACŢII ÎNLĂNŢUITE

Numeroase reacţii în fază gazoasă şi reacţii de polimerizare în fază lichidă sunt **reacţii înlănţuite**. Într-o reacţie în lanţ, un intermediar produs într-o etapă generează un alt intermediar în etapa următoare, apoi acesta generează un alt intermediar, şi aşa mai departe.

26.1. Structura reacţiilor înlănţuite

Intermediarii responsabili pentru propagarea reacţiei în lanţ se numesc **purtători de lanţ.** Într-o **reacţie în lanţ radicalică,** purtătorii de lanţ sunt radicalii (specii cu electroni impari). Ionii pot propaga, de asemenea, reacţii în lanţ. În fisiunea nucleară propagatorii de lanţ sunt neutronii.

Clasificarea etapelor de reacţie

Primii purtători de lanţ sunt formaţi în **etapa de iniţiere** a reacţiei. De exemplu, se formează atomi de Cl prin disocierea moleculelor de Cl_2, fie prin ciocniri intermoleculare energice într-o **termoliză** (reacţia este iniţiată termic), fie ca rezultat al absorbţiei unui foton într-o **fotoliză** (reacţie stimulată de lumină). Purtătorii de lanţ produşi în etapa de iniţiere reacţionează cu moleculele altui reactant în **etapele de propagare**, fiecare producând un nou purtător de lanţ. Un exemplu este atacul chimic al radicalului metil asupra etanului:

$$\cdot CH_3 + CH_3CH_3 \rightarrow CH_4 + \cdot CH_2CH_3$$

(punctul semnifică electronul impar, arătând că avem de-a face cu un radical). În unele cazuri, din atacul chimic pot rezulta mai mulţi purtători de lanţ. Un exemplu al unei astfel de etape de ramificare este:

$$\cdot O\cdot + H_2O \rightarrow HO\cdot + HO\cdot$$

unde reacţia dintre un atom de oxigen şi o moleculă de apă formează doi radicali OH· (un atom de O are configuraţia electronică $[He]2s^22p^4$, cu doi electroni neîmperecheaţi).

Purtătorul de lanţ poate reacţiona şi cu o moleculă de produs de reacţie, formată anterior. Deoarece acest atac chimic reduce viteza netă de formare a produsului, este numit **etapă de întârziere** (moderare). De exemplu, într-o reacţie fotochimică în care se formează HBr din H_2 şi Br_2, un atom de H poate reacţiona cu o moleculă HBr, rezultând H_2 şi ·Br:

$$\cdot H + HBr \rightarrow H_2 + \cdot Br$$

Întârzierea nu opreşte creşterea lanţului deoarece radicalul (·H) produce un altul (·Br), dar diminuează concentraţia produsului. Reacţiile elementare în care radicalii se combină şi creşterea lanţului se opreşte sunt numite **etape de terminare**, ca de exemplu:

$$CH_3CH_2\cdot + \cdot CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

Într-o **etapă de inhibare**, se elimină radicalii pe altă cale decât prin terminarea lanţului, de exemplu prin ciocnirea cu pereţii vasului de reacţie sau cu radicali străini:

$CH_3CH_2\cdot + \cdot R \rightarrow CH_3CH_2R$

Molecula de NO are un electron impar şi este un inhibitor foarte eficient. Faptul că viteza unei reacţii scade la zero când se adaugă NO este o indicaţie clară că procesul respectiv are un mecanism înlănţuit radicalic.

Legile de viteză ale reacţiilor în lanţ

O reacţie înlănţuită poate avea o lege simplă de viteză. Ca prim exemplu, să considerăm **piroliza** (descompunerea termică în absenţa aerului) acetaldehidei, care are ordinul 3/2 în raport cu CH_3CHO:

$$CH_3CHO\,(g) \xrightarrow{\Delta} CH_4\,(g) + CO\,(g) \qquad \frac{d[CH_4]}{dt} = k[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}} \quad (1)$$

A mai fost detectată prezenţa unei cantităţi de etan rezultat din reacţie. (Semnul Δ semnifică o temperatură ridicată).

În 1934, F.O. Rice şi K.F. Herzfeld au arătat că legi de viteză simple pot rezulta chiar din mecanisme înlănţuite destul de complexe. S-au propus mai multe scheme specifice, cunoscute acum ca **mecanisme Rice-Herzfeld.** Mecanismul Rice-Herzfeld pentru piroliza acetaldehidei este:

(a) Iniţiere:

$$CH_3CHO \rightarrow \cdot CH_3 + \cdot CHO \qquad \upsilon = k_a[CH_3CHO]$$

(b) Propagare:

$$CH_3CHO + \cdot CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CO\cdot \qquad \upsilon = k_b[CH_3CHO][\cdot CH_3]$$

(c) Propagare:

$$CH_3CO\cdot \rightarrow \cdot CH_3 + CO \qquad \upsilon = k_c[CH_3CO\cdot]$$

(d) Terminare:

$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3CH_3 \qquad \upsilon = k_d[\cdot CH_3]^2$$

După cum se va vedea, acest mecanism înglobează caracterisicile principale ale procesului, dar nu justifică formarea diferiţilor produşi secundari, ca: propanonă (acetonă), CH_3COCH_3, şi propanal, CH_3CH_2CHO.

Pentru a testa mecanismul propus este necesar să se arate că el conduce la legea de viteză observată experimental. Pentru aceasta, se aplică aproximaţia stării staţionare, care aduce simplificări. O procedură mai sofisticată este de a rezolva numeric setul de ecuaţii diferenţiale şi apoi de a se compara rezultatele teoretice cu cele experimentale.

Conform aproximaţiei stării staţionare (§25.7), viteza netă de variaţie a intermediarilor ($\cdot CH_3$ şi $CH_3CO\cdot$) se poate egala cu zero:

$$\frac{d[\cdot CH_3]}{dt} = k_a[CH_3CHO] - k_b[CH_3CHO][\cdot CH_3] + k_c[CH_3CO\cdot] - k_d[\cdot CH_3]^2 = 0$$

$$\frac{d[CH_3CO\cdot]}{dt} = k_b[CH_3CHO][\cdot CH_3] - k_c[CH_3CO\cdot] = 0$$

Suma celor două ecuaţii este:

$$k_a[CH_3CHO] - k_d[\cdot CH_3]^2 = 0$$

din care se poate explicita concentraţia staţionară a radicalilor $\cdot CH_3$:

$$[\cdot CH_3] = \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{\frac{1}{2}} [CH_3CHO]^{\frac{1}{2}}$$

Rezultă că viteza de formare a CH_4 este:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_b[CH_3CHO][\cdot CH_3] = k_b\left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{\frac{1}{2}} [CH_3CHO]^{\frac{3}{2}} \qquad (2)$$

lege de viteză care este în concordanţă cu ordinul 3/2 observat experimental (ec. 1). Cu toate acestea, cum s-a indicat anterior, mecanismul real este mai complicat decât mecanismul Rice-Herzfeld, deoarece se formează şi alţi produşi. S-a propus o schemă mai complexă, în care radicalul $\cdot CH_3$ participă şi în alte reacţii.

În numeroase cazuri o reacţie în lanţ este descrisă de o lege de viteză complicată. Un exemplu este reacţia dintre H_2 şi Br_2:

$$H_2\,(g) + Br_2\,(g) \rightarrow 2HBr\,(g) \quad \text{cu} \quad \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{3}{2}}}{[Br_2] + k'[HBr]} \qquad (3)$$

Pentru a explica această lege s-a propus următorul mecanism înlănţuit radicalic:

(a) Iniţiere: $Br_2 \rightarrow 2Br\cdot$ $\quad \upsilon = k_a[Br_2]$

(La presiuni scăzute, această reacţie elementară este bimoleculară şi de ordinul 2 în raport cu Br_2.)

(b) Propagare: $Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$ $\quad \upsilon = k_b[Br\cdot][H_2]$

$H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$ $\quad \upsilon = k'_b[H\cdot][Br_2]$

(c) Întârziere: $H\cdot + HBr \rightarrow H_2 + Br\cdot$ $\quad \upsilon = k_c[H\cdot][HBr]$

(d) Terminare: $Br\cdot + Br\cdot + M \rightarrow Br_2 + M$ $\quad \upsilon = k_d[Br\cdot]^2$

(Acest al treilea compus M preia energia de recombinare; concentraţia constantă a lui M permite includerea sa în constanta de viteză.) Alte etape posibile de terminare pot fi recombinarea atomilor de H pentru a forma H_2 şi combinarea unui atom de H cu un atom de Br; se consideră totuşi că numai recombinarea atomilor de Br este importantă. Viteza netă de formare a produsului HBr este:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_b[Br\cdot][H_2] + k'_b[H\cdot][Br_2] - k_c[H\cdot][HBr]$$

Ca şi în cazul reacţiei acetaldehidei, putem analiza ecuaţiile de viteză fie numeric, fie căutând soluţii aproximative, urmând apoi să se vadă concordanţa cu legea de viteză empirică. În exemplul următor se utilizează a doua abordare.

Exemplul 26.1. *Deducerea ecuaţiei de viteză a unei reacţii în lanţ*

Să se deducă legea de viteză pentru formarea HBr conform cu mecanismul prezentat mai sus.

Metoda. Se aplică aproximaţia stării staţionare pentru concentraţia intermediarilor (·H şi ·Br în cazul de faţă) şi se egalează cu zero vitezele nete de variaţie a

concentraţiilor lor. Se începe cu scrierea vitezelor nete de formare a intermediarilor. Se egalează cu zero, se rezolvă ecuaţiile algebrice rezultate, în care necunoscutele sunt concentraţiile intermediarilor şi apoi acestea se înlocuiesc în ecuaţia vitezei nete de formare a HBr.

Rezolvare. Vitezele nete de formare a celor doi intermediari sunt:

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_b[Br\cdot][H_2] - k_b'[H\cdot][Br_2] - k_c[H\cdot][HBr] = 0$$

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = 2k_a[Br_2] - k_b[Br\cdot][H_2] + k_b'[H\cdot][Br_2] + k_c[H\cdot][HBr] - 2k_d[Br\cdot]^2 = 0$$

În consecinţă, concentraţia staţionară a intermediarilor va fi:

$$[Br\cdot] = \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{\frac{1}{2}}[Br_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$[H\cdot] = \frac{k_b(k_a/k_d)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_b'[Br_2] + k_c[HBr]}$$

Substituind aceste concentraţii în expresia vitezei finale d[HBr]/dt se va obţine:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_b(k_a/k_d)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{\frac{3}{2}}}{[Br_2] + (k_c/k_b')[HBr]}$$

Această ecuaţie are aceeaşi formă ca legea empirică de viteză (ec. 3), iar cele două constante de viteză stabilite empiric pot fi exprimate sub forma:

$$k = 2k_b\left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad k' = \frac{k_c}{k_b'}$$

Exerciţiul E26.1. Să se deducă legea de viteză când etapa de iniţiere este bimoleculară în raport cu Br_2. Practic, recombinarea ar trebui să fie trimoleculară, dar aici se ignoră acest fapt.

$$\left[\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_b(k_a/k_d)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^2}{[Br_2] + (k_c/k_b')[HBr]}\right]$$

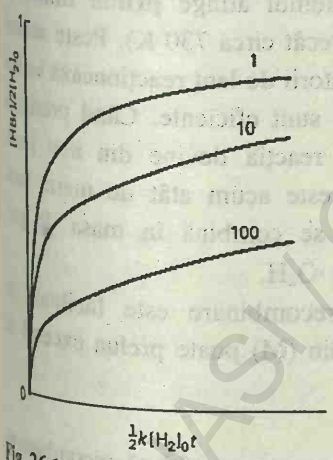


Fig. 26.1. Integrarea numerică a legii de viteză la sinteza HBr. Exemplul 26.1 poate fi utilizat pentru a vedea cum variază concentraţia de HBr în timp. Experimentele au fost iniţiate cu H_2 şi Br_2 în proporţii stoichiometrice; curbele sunt notate cu valoarea $2k' - 1$.

În exemplele considerate, legile de viteză observate sunt reproduse de mecanismele respective. Acestea erau esenţiale pentru calculele matematice şi mai puţin pentru investigarea experimentală. Acum, totuşi, se pot folosi computere pentru integrarea numerică a legilor aproximative de viteză şi deci se poate prevedea dependenţa în timp a concentraţiei HBr. Câteva rezultate reprezentative sunt reprezentate grafic în Fig. 26.1; se observă că viteza de formare a HBr este lentă când etapa de inhibiţie este importantă.

26.2. Explozii

O **explozie termică** se datorează creşterii rapide a vitezei de reacţie cu temperatura. Dacă nu se poate degaja energia unei reacţii exoterme, temperatura sistemului de reacţie creşte şi reacţia se desfăşoară din ce în ce

mai repede. Accelerarea vitezei de reacţie are ca rezultat o creştere a temperaturii, aceasta provoacă o desfăşurare şi mai rapidă a reacţiei ... şi aşa se ajunge la o reacţie necontrolată. Atunci când există într-o reacţie etape de ramificare a lanţului poate apare o **explozie cu ramificarea lanţului**, ceea ce înseamnă că numărul de purtători de lanţ creşte exponenţial şi viteza de reacţie creşte în cascadă ajungându-se la explozie.

Un exemplu de ambele tipuri de explozii îl constituie reacţia între hidrogen şi oxigen:

$$2H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2H_2O\,(g)$$

Deşi reacţia globală este foarte simplă, mecanismul este deosebit de complex şi nu a fost pe deplin elucidat. Se cunoaşte că este o reacţie în lanţ şi că purtătorii de lanţ sunt: ·H, ·O·, ·OH şi (în anumite condiţii) ·O_2H. Câteva etape posibile sunt:

Iniţiere: $H_2 + \cdot(O_2)\cdot \rightarrow 2\cdot OH$

Propagare: $H_2 + \cdot OH \rightarrow \cdot H + H_2O$

$\cdot(O_2)\cdot + \cdot H \rightarrow \cdot O\cdot + \cdot OH$ (ramificare)

$\cdot O\cdot + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$ (ramificare)

Ultimele două etape de ramificare pot conduce la o **explozie cu ramificarea lanţului.**

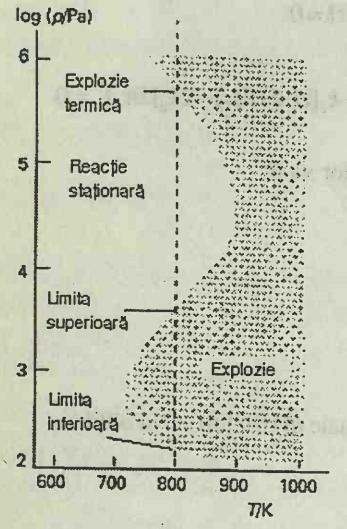


Fig. 26.2. Limitele de explozie ale reacţiei $H_2 + O_2$. În regiunea explozivă reacţia se desfăşoară violent prin încălzire.

Apariţia unei explozii depinde de temperatura şi presiunea sistemului, zonele de explozie pentru această reacţie fiind arătate în Fig. 26.2. La presiuni foarte joase sistemul este în afara regiunii de explozie şi amestecul reacţionează lent. La aceste presiuni purtătorii de lanţ, care se produc în etapele de ramificare ajung la peretele reactantului şi se combină între ei (cu un randament care depinde de compoziţia peretelui). Prin creşterea presiunii (în figură de-a lungul liniei verticale) sistemul atinge **prima limită de explozie** (dacă temperatura este mai mare decât circa 730 K). Peste această limită amestecul explodează, deoarece purtătorii de lanţ reacţionează înainte să atingă peretele şi reacţiile de ramificare sunt eficiente. Când presiunea creşte peste **a doua limită de explozie**, reacţia devine din nou lentă. Concentraţia moleculelor în faza gazoasă este acum atât de mare, încât radicalii produşi în reacţia de ramificare se combină în masa de gaz, desfăşurându-se şi reacţii de tipul $O_2 + \cdot H \rightarrow \cdot O_2H$.

Prezenţa unor astfel de reacţii de recombinare este facilitată de ciocnirile triple, când un al treilea corp străin (M) poate prelua excesul de energie:

$$O_2 + \cdot H + M \rightarrow HO_2\cdot + M^*$$

La presiuni joase ciocnirile triple sunt neînsemnate, astfel că recombinarea este mult mai lentă. La presiuni înalte, când ciocnirile triple devin importante, propagarea explozivă a lanţului prin radicali este parţial anihilată deoarece etapele de ramificare sunt modificate în etape de propagare simplă (vezi exemplul următor). Dacă presiunea creşte peste **cea de-a treia limită de explozie,** viteza de reacţie creşte atât de mult, încât apare explozia termică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemplul 26.2. *Examinarea comportării explozive a unei reacţii în lanţ*

Se consideră următorul mecanism pentru reacţia între hidrogen şi oxigen, în exces de gaz combustibil (H_2):

Iniţiere:	$H_2 \rightarrow 2\,H\cdot$	$\upsilon = \text{constant}\ (\upsilon^{init})$
Propagare:	$H_2 + \cdot OH \rightarrow \cdot H + H_2O$	$\upsilon = k_1[\cdot OH][H_2]$
Ramificare:	$\cdot(O_2)\cdot + \cdot H \rightarrow \cdot O\cdot + \cdot OH$	$\upsilon = k_2[H\cdot][O_2]$
	$\cdot O\cdot + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$	$\upsilon = k_3[\cdot O\cdot][H_2]$
Terminare:	$H\cdot + \text{perete} \rightarrow \frac{1}{2}H_2$	$\upsilon = k_4[H\cdot]$
	$H\cdot + \cdot(O_2)\cdot + M \rightarrow HO_2\cdot + M$	$\upsilon = k_5[H\cdot][O_2]$

Să se arate că apare explozie când viteza de ramificare a lanţului depăşeşte pe aceea de terminare a lanţului.

Metoda. Se va identifica amorsarea exploziei cu creşterea rapidă a concentraţiei radicalilor şi, pentru simplitate, se va considera numai concentraţia atomilor H·, care probabil depăşeşte cu mult concentraţia radicalilor foarte reactivi ·OH şi ·O·. Se scriu legile de viteză pentru intermediari şi se aplică aproximaţia stării staţionare. De notat că în această schemă simplificată, radicalii $HO_2\cdot$ nu joacă rol de propagare.

Rezolvare. Viteza de formare a radicalilor υ^{rad} este identică cu $d[H\cdot]/dt$; de aceea:

$$\upsilon^{rad} = \upsilon^{init} + k_1[\cdot OH][H_2] - k_2[H\cdot][O_2]$$
$$+k_3[\cdot O\cdot][H_2] - k_4[H\cdot] - k_5[H\cdot][O_2]$$

Vitezele de formare ale intermediarilor sunt:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = -k_1[\cdot OH][H_2] + k_2[H\cdot][O_2] + k_3[\cdot O\cdot][H_2] \approx 0$$

$$\frac{d[\cdot O\cdot]}{dt} = +k_2[H\cdot][O_2] - k_3[\cdot O\cdot][H_2] \approx 0$$

Se rezolvă acest sistem de două ecuaţii:

$$[\cdot O\cdot] = \frac{k_2[H\cdot][O_2]}{k_3[H_2]} \quad \text{şi} \quad [\cdot OH] = \frac{2k_2[H\cdot][O_2]}{k_1[H_2]}$$

Viteza de formare a radicalilor este deci:

$$\upsilon^{rad} = \upsilon^{init} + (2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2])[H\cdot]$$

Dacă se scrie apoi $k_{ramif} = 2k_2[O_2]$, ca o măsură a vitezei celei mai importante etape ramificatoare de lanţ, şi $k_{term} = k_4 + k_5[O_2]$, o măsură a vitezei etapei de terminare a lanţului, atunci această ecuaţie diferenţială este:

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = \upsilon^{init} + (k_{ramif} - k_{term})[H\cdot]$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

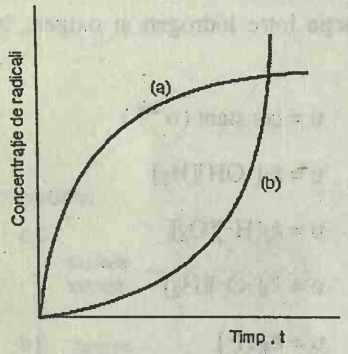


Fig. 26.3. Dependenţa de timp a concentraţiei radicalilor în regimul bogat în combustibil al reacţiei $H_2 + O_2$: (a) în condiţii de combustie staţionară; (b) în regiunea explozivă.

Există două soluţii. Dacă etapa de terminare domină pe aceea de ramificare, în sensul că $k_{term} > k_{ramif}$ (cazul concentraţiilor mici de oxigen), atunci:

$$[\text{radicali}] \approx [H\cdot] = \frac{\upsilon^{init}\{1 - e^{-(k_{term} - k_{ramif})t}\}}{k_{term} - k_{ramif}}$$

Cum se vede şi din Fig. 26.3a, în acest regim există o contribuţie staţionară a hidrogenului. Dacă ramificarea domină terminarea, în sensul că $k_{ramif} > k_{term}$ (la concentraţii mari de oxigen), atunci:

$$[\text{radicali}] \approx [H\cdot] = \frac{\upsilon^{init}\{e^{(k_{ramif} - k_{term})t} - 1\}}{k_{ramif} - k_{term}}$$

Din Fig. 26.3b se vede că există acum o creştere explozivă a concentraţiei radicalilor.

Comentariu. Deşi aproximaţia stării staţionare este foarte discutabilă în condiţii explozive, calculul dă cel puţin o indicaţie asupra trecerii de la combustia lentă la condiţiile de reacţie explozivă.

Exerciţiul E26.2. Ce expresie are variaţia compoziţiei radicalilor când vitezele de ramificare şi de terminare sunt egale? $[[H\cdot] = \upsilon^{init} t]$

26.3. Reacţii fotochimice

Numeroase reacţii pot fi iniţiate prin absorbţia luminii şi se poate aplica unul din mecanismele descrise în §17.2. Cele mai importante dintre toate sunt procesele fotochimice în care se reţine energia radiantă a soarelui. Unele din aceste reacţii produc încălzirea atmosferei în timpul zilei prin absorbţia radiaţiilor ultraviolete (Fig. 26.4). Altele includ absorbţia luminii roşii sau albastre cu ajutorul clorofilei şi utilizarea ulterioară a energiei captate pentru a produce sinteza hidraţilor de carbon din dioxid de carbon şi apă. Natura ar fi o lume sterilă şi caldă dacă nu ar fi reacţiile fotochimice. În tabelul 26.1 este dat un sumar al proceselor care apar prin acţiune fotochimică.

Randament cuantic

O moleculă câştigă energia necesară reacţiei, absorbind fotoni. Legea **Stark-Einstein** stabileşte că fiecare moleculă care iniţiază un proces fotochimic primar absoarbe numai un singur foton.

Legea nu este valabilă în toate situaţiile, deoarece în cazul unei raze laser, de exemplu, intensitatea este atât de puternică, încât o singură moleculă poate absorbi mai mulţi fotoni.

Legea Stark-Einstein este valabilă în condiţii obişnuite. Totuşi, ea nu elimină posibilitatea ca după absorbţia unui foton, molecula excitată să nu formeze produşi de reacţie; în afară de disociere şi ionizare, există multe alte căi prin care se poate pierde excitaţia. De aceea, se defineşte un **randament cuantic primar**, ϕ, care reprezintă numărul de molecule reactante ce dau produşi primari corespunzători (atomi sau ioni, de exemplu) la fiecare foton absorbit.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

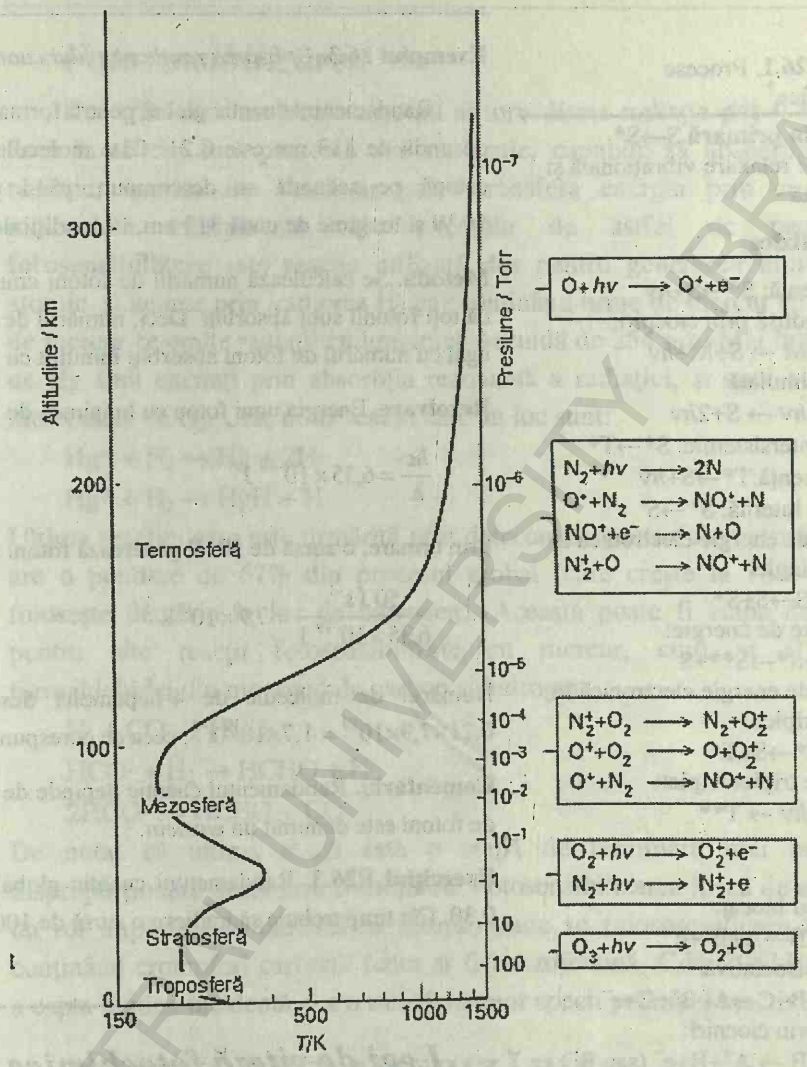


Fig. 26.4. Profilul de temperatură prin atmosferă şi unele reacţii care apar. Maximul de temperatură care apare la cca. 50 km este datorat absorbţiei radiaţiei solare prin reacţiile de ionizare ale O_2 şi N_2.

Produsul primar al absorbţiei fotonului - un radical, o moleculă fotoexcitată, sau un ion - poate reuşi să iniţieze un alt proces care să ducă la produşi. Ca rezultat al unui astfel de proces, pot fi consumate multe molecule de reactant. Se înţelege prin **randamentul cuantic global** Φ, numărul de molecule de reactant care reacţionează (sau numărul de molecule de produs care se formează) la fiecare foton absorbit. De exemplu, în fotoliza HI au loc următoarele procese:

$$HI + h\nu \rightarrow H\cdot + I\cdot$$
$$H\cdot + HI \rightarrow H_2 + I\cdot$$
$$2I\cdot \rightarrow I_2$$

Randamentul cuantic global este 2 pentru că absorbţia unui foton duce la descompunerea a două molecule de HI. Într-o reacţie înlănţuită Φ poate fi foarte mare, astfel că valori de ordinul de mărime 10^4 se întâlnesc în mod obişnuit. În astfel de cazuri lanţul acţionează ca un amplificator chimic al entalpiei iniţiale de absorbţie a reacţiei.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 26.1. Procese fotochimice†

Absorbţia primară S→S* urmată de relaxare vibraţională şi rotaţională

Procese fizice

Fluorescenţă: S*→S+$h\nu$
Emisie indusă prin ciocniri:
S*+M → S+M+$h\nu$
Emisie stimulată:
S*+$h\nu$ → S+2$h\nu$
Schimb intersistemic: S*→T*
Fosforescenţă:T*→S+$h\nu$
Convesie internă: S*→S'
Transfer de energie electronică în stare de singlet
S*+S→S+S*
Acumulare de energie:
S* +S*→S**+S
Transfer de energie electronică în stare de triplet:
T+S*→S+T*
Absorbţie triplet-triplet:
T*+$h\nu$ → T**

Ionizare

Ionizare cu blocaj:
A*+B→A+B^++e^-
Ionizare disociativă:
A*+B–C→A–B^++C+e^-
Ionizare prin ciocniri:
A*+B → A^++B+e^- (sau B^-)
Ionizare asociativă:
A*+B→AB^++e^-

Procese chimice

Disociere: A–B*→A+B
Adiţie sau inserţie:
A*+B→AB
Extragere sau fragmentare:
A*+B→C+D
Izomerizare:
A*→A'
Excitare disociativă:
A*+C–D→A+C*+D

† S-a notat prin S starea de singlet şi prin T starea de triplet; A, B şi M sunt nişte substanţe arbitrare.

Exemplul 26.3. *Utilizarea randamentului cuantic*

Randamentul cuantic global pentru formarea etenei din 4-heptanonă la lungimea de undă de 313 nm este 0,21. Câte molecule de cetonă pe secundă şi ce masă de cetonă pe secundă se descompun, când proba este iradiată cu o sursă de 50 W şi lungime de undă 313 nm, în condiţii de absorbţie totală?

Metoda. Se calculează numărul de fotoni emişi pe secundă de lampă; se presupune că toţi fotonii sunt absorbiţi. Deci, numărul de molecule descompuse pe secundă este egal cu numărul de fotoni absorbiţi înmulţit cu randamentul cuantic Φ.

Rezolvare. Energia unui foton cu lungimea de undă 313 nm este

$$\frac{hc}{\lambda} = 6{,}35\times10^{-19}\ \text{J}$$

Prin urmare, o sursă de 50 W generează fotoni cu o viteză:

$$\frac{50\ \text{J s}^{-1}}{6{,}35\times10^{-19}\ \text{J}} = 7{,}9\times10^{19}\ \text{s}^{-1}$$

Numărul de molecule de 4-heptanonă descompuse pe secundă este egal cu $0{,}21\times7{,}9\times10^{19} = 1{,}7\times10^{19}\ \text{s}^{-1}$, ceea ce corespunde la $2{,}8\times10^{-5}$ mol s^{-1}.

Comentariu. Randamentul cuantic depinde de lungimea de undă a radiaţiei. Un mol de fotoni este denumit un *einstein*.

Exerciţiul E26.3. Randamentul cuantic global pentru altă reacţie, la 290 nm, este 0,30. Cât timp trebuie să iradieze o sursă de 100 W pentru a descompune 1,0 mol?

[3,8 h]

Legi de viteză fotochimice

Ca un exemplu despre modul cum se încadrează o etapă de activare fotochimică într-un mecanism, se consideră activarea fotochimică a reacţiei:

$$H_2\,(g) + Br_2\,(g) \rightarrow 2HBr\,(g)$$

În locul primei etape din reacţia termică, acum va fi:

$$Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Br\cdot \qquad\qquad \upsilon = I_{abs}$$

unde I_{abs} este numărul de fotoni de frecvenţă corespunzătoare absorbiţi în unitatea de timp şi unitatea de volum. Rezultă că I_{abs} trebuie să ia locul lui $k_a[Br_2]$ în schema de reacţie termică (dacă se presupune că $\phi_{Br} = 2$), astfel că în acord cu exemplul 26.1 se poate scrie:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_b(1/k_d)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]I_{abs}^{\frac{1}{2}}}{[Br_2] + (k_c/k_b')[HBr]} \qquad (4)$$

Expresia (4) stabileşte că viteza de reacţie trebuie să depindă de radicalul intensităţii absorbite, fapt confirmat experimental.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Fotosensibilizarea

Reacţiile unor molecule care nu absorb direct radiaţia pot fi stimulate dacă în sistem sunt prezente alte molecule, capabile să absoarbă aceeaşi radiaţie; acestea din urmă ar putea transfera energia prin ciocniri cu moleculele transparente. Un exemplu de astfel de proces de **fotosensibilizare** este reacţia utilizată des pentru generarea hidrogenului atomic, şi anume prin iradierea H_2 gaz conţinând urme de mercur cu o lampă de mercur ce emite radiaţii cu lungimea de undă de 254 nm. Mai întâi atomii de Hg sunt excitaţi prin absorbţia rezonantă a radiaţiei, şi apoi vor ciocni moleculele de H_2. Cele două reacţii care au loc sunt:

$$Hg^* + H_2 \rightarrow Hg + 2H\cdot$$

$$Hg^* + H_2 \rightarrow HgH + H\cdot$$

Ultima reacţie, care este urmărită prin detectarea spectrofotometrică a HgH, are o pondere de 67% din procesul global (care creşte la 76% când se foloseşte deuteriu în loc de hidrogen). Aceasta poate fi etapa de iniţiere pentru alte reacţii fotosensibilizate cu mercur, cum ar fi sinteza formaldehidei din monoxid de carbon şi hidrogen:

$$H\cdot + CO \rightarrow HCO\cdot$$

$$HCO\cdot + H_2 \rightarrow HCHO + H\cdot$$

$$2HCO\cdot \rightarrow HCHO + CO$$

De notat că ultima etapă este o etapă de terminare mai mult prin disproporţionare decât prin combinare. Fotosensibilizarea joacă de asemenea un rol important în cinetica în soluţie, unde se folosesc adesea molecule conţinând cromofori carbonil (cum ar fi benzofenonă, $C_6H_5COC_6H_5$) pentru a capta lumina incidentă şi a o transfera unor specii potenţial reactive.

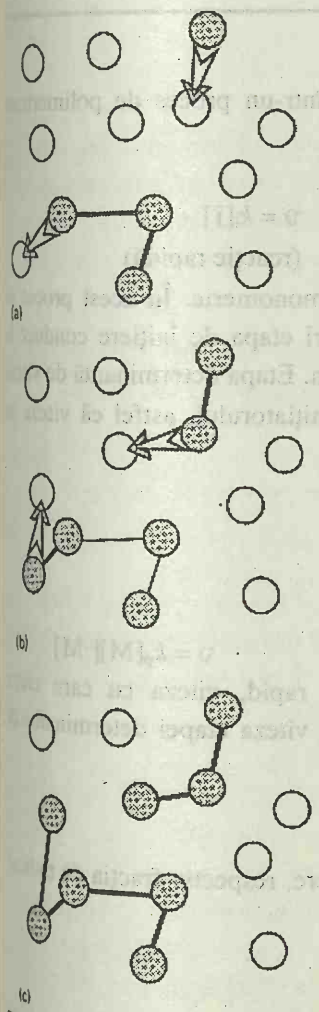


Fig. 26.5. Procesul de polimerizare în lanţ. Lanţurile cresc la adiţia câte unui monomer suplimentar.

CINETICA POLIMERIZĂRII

În **polimerizarea înlănţuită** un monomer activat M atacă alt monomer, unitatea nou formată se leagă la alt monomer, ş.a.m.d. , realizându-se creşterea lanţului (Fig. 26.5). În acest mod, se formează foarte rapid polimeri cu mase molare mari şi, cum se va vedea detaliat în continuare, păstrând timpi lungi de reacţie, creşte numai randamentul, dar nu şi masa molară a polimerului. În **polimerizarea în trepte** doi câte doi monomeri se leagă în orice moment (Fig. 26.6) şi creşterea nu se opreşte la lanţurile deja formate. O consecinţă a acestui proces este că monomerii sunt consumaţi repede în reacţie şi (cum se va vedea) masa molară medie a produsului creşte în timp.

26.4. Polimerizarea în lanţ

Polimerizarea în lanţ constă într-o creştere rapidă a lanţului de polimer individual cu câte un monomer activat. Acest tip se desfăşoară în mod obişnuit prin adiţie, adeseori printr-un proces radicalic. Printre exemple se enumeră polimerizările prin adiţie ale etenei, metil-metilacrilatului şi

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

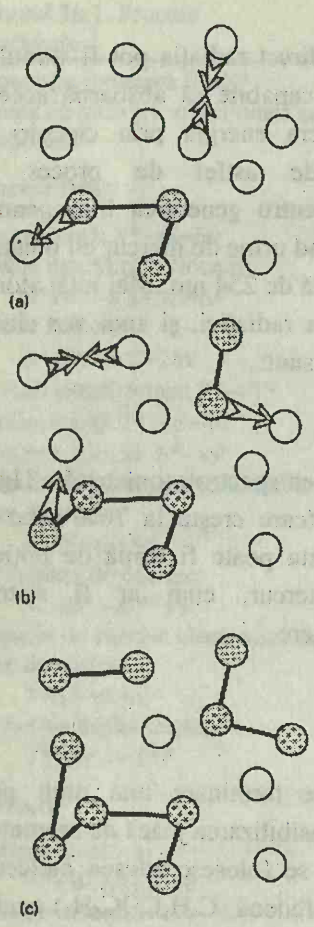


Fig. 26.6. În polimerizarea în trepte creşterea poate începe cu orice pereche de monomeri şi astfel încep să se formeze noi lanţuri, în decursul reacţiei.

stirenului. Caracteristica centrală a analizei cinetice este aceea că viteza de polimerizare este proporţională cu radicalul concentraţiei iniţiatorului:

$$\upsilon = k[\mathrm{I}]^{1/2}[\mathrm{M}] \qquad (5)$$

JUSTIFICARE

Există trei etape de reacţie principale într-un proces de polimerizare înlănţuită:

(a) Iniţiere:

$$\mathrm{I} \rightarrow 2\mathrm{R}\cdot \qquad \upsilon = k_i[\mathrm{I}]$$

$$\mathrm{M} + \cdot\mathrm{R} \rightarrow \cdot\mathrm{M}_1 \qquad \text{(reacţie rapidă)}$$

unde I este iniţiatorul şi $\cdot M_1$ este radicalul monomeric. În acest proces se produce un radical, dar în multe polimerizări etapa de iniţiere conduce la formarea unui purtător de lanţ cation sau anion. Etapa determinantă de viteză este formarea radicalilor R· prin homoliza iniţiatorului, astfel că viteza de iniţiere este egală cu viteza υ de mai sus.

(b) Propagare:

$$\mathrm{M} + \cdot\mathrm{M}_1 \rightarrow \cdot\mathrm{M}_2$$

$$\mathrm{M} + \cdot\mathrm{M}_2 \rightarrow \cdot\mathrm{M}_3$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\mathrm{M} + \cdot\mathrm{M}_{n-1} \rightarrow \cdot\mathrm{M}_n \qquad \upsilon = k_p[\mathrm{M}][\cdot\mathrm{M}]$$

Deoarece acest lanţ de reacţii se propagă rapid, viteza cu care creşte concentraţia totală a radicalilor este egală cu viteza etapei determinante de viteză (de iniţiere). Rezultă că:

$$\frac{\mathrm{d}[\cdot\mathrm{M}]}{\mathrm{d}t} = 2\phi k_i[\mathrm{I}]$$

unde ϕ reprezintă randamentul etapei de iniţiere, respectiv fracţia de radicali R· care iniţiază efectiv un lanţ.

(c) Terminare:

$$\cdot\mathrm{M}_n + \cdot\mathrm{M}_m \rightarrow \mathrm{M}_{m+n}$$

Dacă se presupune că viteza de terminare este independentă de lungimea lanţului, atunci legea de viteză este:

$$\upsilon = k_t[\cdot\mathrm{M}]^2$$

iar viteza de variaţie a concentraţiei radicalului prin acest proces:

$$\frac{\mathrm{d}[\cdot\mathrm{M}]}{\mathrm{d}t} = -2k_t[\cdot\mathrm{M}]^2$$

În practică, pot interveni şi alte etape de terminare. Mai pot apare şi reacţii secundare, cum ar fi **transferul de lanţ**, în care reacţia:

$$\mathrm{M} + \cdot\mathrm{M}_n \rightarrow \cdot\mathrm{M} + \mathrm{M}_n$$

iniţiază un nou lanţ, în locul unuia care ar fi crescut în mod obişnuit.

Concentraţia totală de radicali rămâne aproximativ constantă în cea mai mare parte a polimerizării, deoarece viteza cu care se formează radicalii la iniţiere este aproximativ egală cu viteza cu care ei se consumă prin terminare. Deci, se poate folosi aproximaţia stării staţionare:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{d[\cdot M]}{dt} = 2\phi k_i[I] - 2k_t[\cdot M]^2 = 0$$

În consecinţă, concentraţia staţionară a lanţurilor radicalice este:

$$[\cdot M] = \left(\frac{\phi k_i}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}$$

Deoarece viteza de propagare a lanţurilor (viteza cu care se consumă monomerul) este:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[\cdot M][M]$$

rezultă că:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p\left(\frac{\phi k_i}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}[M]$$

Expresia dedusă are forma ecuaţiei 5.

Lungimea lanţului (lungimea cinetică) ν este o măsură a eficienţei mecanismului de propagare a lanţului. Se defineşte ca numărul de unităţi monomer consumate de un centru activ produs în etapa de iniţiere:

$$\nu = \frac{\text{numărul de unităţi monomer consumate}}{\text{numărul de centri activi produsi}} \qquad (6)$$

Lungimea lanţului este deci egală cu raportul dintre vitezele de propagare şi de iniţiere:

$$\nu = \frac{\text{viteza de propagare}}{\text{viteza de iniţiere}}$$

Deoarece viteza de iniţiere este egală cu viteza de terminare, această expresie se poate scrie (utilizând constantele de viteză introduse în *Justificare*) în forma:

$$\nu = \frac{k_p[\cdot M][M]}{2k_t[\cdot M]^2} = \frac{k_p[M]}{2k_t[\cdot M]}$$

Dacă se substituie expresia concentraţiei radicalilor în stare staţionară, se obţine:

$$\nu = k[M][I]^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{unde} \qquad k = \frac{k_p}{2(\phi k_i k_t)^{-\frac{1}{2}}} \qquad (7)$$

Se observă că, cu cât este mai lentă iniţierea lanţului (cu cât concentraţia de iniţiator este mai mică şi constanta de viteză la iniţiere este mai mică), cu atât este mai mare lungimea lanţului.

Exemplul 26.4. *Utilizarea lungimii cinetice a lanţului*

Să se evalueze numărul mediu de unităţi într-un polimer produs printr-un mecanism în lanţ, în care apare o etapă de terminare prin combinarea radicalilor.

Metoda. Deoarece terminarea înseamnă combinarea a doi radicali, numărul de monomeri în molecula de polimer $\langle n \rangle$ este suma numerelor din cele două lanţuri de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

polimer care se combină. Aceste numere sunt amândouă egale cu ν, în medie, deoarece, conform ec. 6, fiecare iniţiere duce la un polimer cu ν unităţi monomer.

Rezolvare. Numărul mediu de monomeri într-o moleculă de produs este:

$$\langle n \rangle = 2\nu = 2k[\mathrm{M}][\mathrm{I}]^{-1/2}$$

unde k este dat de ecuaţia 7.

Comentariu. Se observă că cu cât este mai lentă iniţierea (exprimată prin constanta de viteză k_i şi concentaţia iniţiatorului [I]), cu atât este mai lungă lungimea lanţului şi prin urmare cu atât mai mare este masa molară a polimerului. Unele din consecinţele creşterii maselor molare la polimeri au fost evidenţiate în capitolul 23; acum se observă cum se exercită controlul cinetic asupra lor.

Exerciţiul E26.4. Un alt mecanism de terminare este o reacţie de disproporţionare de forma: $\mathrm{M}^{\cdot} + {}^{\cdot}\mathrm{M} \rightarrow \mathrm{M} + :\mathrm{M}$. Să se calculeze lungimea medie a polimerului.

$$\left[\langle n \rangle = k[\mathrm{M}][\mathrm{I}]^{-\frac{1}{2}}\right]$$

26.5. Polimerizarea în trepte

Polimerizarea în trepte se desfăşoară în mod obişnuit printr-o **reacţie de condensare**, în care se elimină o moleculă mică (de exemplu H_2O) în fiecare etapă. Un exemplu de polimerizare în trepte îl reprezintă mecanismul de producere a poliamidelor, ca formarea de nylon-66:

$$\mathrm{H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH} \rightarrow$$
$$\rightarrow \mathrm{H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_4{-}COOH + H_2O} \rightarrow \ldots$$
$$\rightarrow \mathrm{H{-}[NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO]_n{-}OH} + n\mathrm{H_2O}$$

Poliesterii şi poliuretanii se formează similar (poliuretanii - fără eliminare). De exemplu, un poliester poate fi privit ca rezultatul unei condensări în trepte a unui hidroxiacid, HO–M–COOH. Se va considera formarea unui poliester dintr-un astfel de monomer şi se va măsura avansarea reacţiei în funcţie de concentraţia grupelor –COOH din probă (care se vor nota cu A), deoarece acestea dispar treptat pe măsură ce se desfăşoară procesul de condensare. Deoarece reacţia de condensare poate apare între molecule conţinând orice număr de unităţi de monomer, pot creşte lanţuri cu lungimi foarte diferite în amestecul de reacţie. Se va arăta cum se foloseşte schema de reacţie pentru a prevedea distribuţia masei molare.

Legea de viteză a polimerizării în trepte

Condensarea poate fi privită global ca fiind de ordinul 2 faţă de concentraţia grupelor –OH şi –COOH (notate cu A):

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -k[{-}\mathrm{OH}][\mathrm{A}]$$

Cu toate acestea, deoarece există numai o grupă –OH pentru fiecare grupă –COOH, expresia de mai sus este aceeaşi cu:

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

Presupunând constanta de viteză de condensare ca fiind independentă de lungimea lanţului, atunci k rămâne constant în timpul desfăşurării reacţiei. Soluţia acestei legi de viteză este dată de relaţia 25.7 şi este:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \tag{8}$$

Fracţia p a grupelor –COOH care au condensat la timpul t este:

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \tag{9}$$

deci:

$$p = \frac{kt[A]_0}{1 + kt[A]_0} \tag{10}$$

Exemplul 26.5. *Calculul gradului de polimerizare*

Să se găsească o expresie pentru creşterea în timp a gradului de polimerizare pentru un polimer format printr-un proces în trepte.

Metoda. Numărul de monomeri per moleculă de polimer este raportul dintre concentraţia iniţială de A, $[A]_0$, şi numărul de grupe funcţionale terminale, [A], la timpul respectiv, deoarece există o grupă A pentru fiecare moleculă de polimer. De exemplu, dacă au fost iniţial 1000 grupe A şi au rămas numai 10, fiecare polimer trebuie să fie în medie cu lungimea 100 de unităţi. Valoarea lui [A] poate fi exprimată în funcţie de p, şi deci în funcţie de timp, utilizând ec. 10.

Rezolvare. Numărul mediu de monomeri la o moleculă de polimer este:

$$\langle n \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-p}$$

Când se înlocuieşte valoarea lui p dată în ec. 10, se găseşte:

$$\frac{1}{1-p} = 1 + kt[A]_0$$

În consecinţă, gradul de polimerizare creşte la valoarea

$$\langle n \rangle = 1 + kt[A]_0$$

Comentariu. Lungimea lanţului creşte proporţional cu timpul, astfel că, cu cât polimerizarea în trepte se desfăsoară un timp mai îndelungat, cu atât mai mare este masa molară medie a produsului.

Exerciţiul E26.5. Să se deducă expresia dependenţei de timp a lui p pentru o polimerizare în trepte, în care reacţia este catalizată acid de grupa funcţională acid –COOH. Legea de viteză este $d[A]/dt = -k[A]^2[-OH]$.

$[p = 1 - \alpha^{-\frac{1}{2}}, \alpha = 1 + 2kt[A]_0^2]$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Statistica polimerizării

Se poate ajunge la aceeaşi concluzie asupra gradului de polimerizare ca în exemplul 26.5, considerând probabilitatea p ca o grupă funcţională (de exemplu –COOH) să formeze o legătură cu altă moleculă. La începutul reacţiei $p = 0$, iar la sfârşit $p = 1$.

Numărul mediu de monomeri legaţi într-un polimer care s-a format prin polimerizare în trepte creşte dacă se formează noi legături. Cu alte cuvinte, numărul mediu creşte, dacă descreşte probabilitatea ca un monomer să nu formeze o legătură. Deoarece ultima probabilitate este egală cu $1 - p$, se poate conchide că $\langle n \rangle$ este invers proporţional cu $1 - p$. Constanta de proporţionalitate poate fi obţinută destul de simplu, ţinând cont că dacă $p = 0$, atunci numărul în fiecare lanţ este 1 (deoarece nu are loc polimerizarea). Rezultă că[1]:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{1-p} \tag{11}$$

care reprezintă aceeaşi expresie ca aceea obţinută din cinetica din exemplul 26.5. (Fig. 26.7). Din figură se vede clar că este nevoie de un p foarte aproape de 1 pentru a obţine polimeri cu mase molare mari.

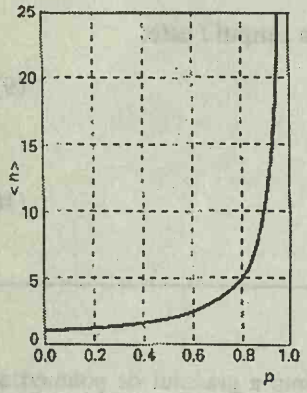


Fig. 26.7. Lungimea medie a lanţului unui polimer funcţie de fracţia de monomeri reacţionaţi, p. De notat că p trebuie să fie apropiat de 1 pentru ca lanţurile să fie lungi.

Deoarece p creşte în timp conform ecuaţiei 10, gradul de polimerizare creşte şi el în timp:

$$\langle n \rangle = 1 + kt[\mathrm{A}]_0 \tag{12}$$

În consecinţă, valoarea masei molare medii creşte în timp:

$$\overline{M}_n = \langle n \rangle M_{mon} = (1 + kt[\mathrm{A}]_0) M_{mon} \tag{13}$$

unde M_{mon} este masa molară a monomerului.

Ecuaţia 13 stă la baza observaţiei făcută anterior că în polimerizarea în trepte (spre deosebire de polimerizarea în lanţ), masa molară a produsului creşte când reacţia se produce într-un timp mai lung.

CATALIZĂ ŞI OSCILAŢII

Dacă energia de activare a unei reacţii este mare, numai o mică proporţie de ciocniri moleculare dau reacţie la temperatura camerei. Catalizatorul micşorează energia de activare a reacţiei oferind o altă cale, care evită etapa lentă, determinantă de viteză, a reacţiei necatalizate şi conduce la o viteză de reacţie mărită, la aceeaşi temperatură. Catalizatorii pot fi foarte eficienţi; de exemplu, energia de activare pentru descompunerea H_2O_2 în soluţie este 76 kJ mol^{-1}, iar reacţia este lentă la temperatura camerei. Dacă se adaugă ioni de iod în cantităţi mici, energia de activare scade la 57 kJ mol^{-1} şi viteza de reacţie creşte de 2000 de ori. Enzimele, care sunt catalizatori biologici, sunt foarte specifice şi pot avea un efect spectaculos asupra reacţiilor pe care le controlează. Energia de activare pentru hidroliza acidă a zaharozei este 107 kJ mol^{-1}, dar în prezenţa enzimei zaharază se

[1] O explicaţie cantitativă este dată în ediţia a 4-a a acestei cărţi (apărută în 1990), p. 835.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reduce la 36 kJ mol^{-1}, corespunzând unei accelerări a reacţiei de 10^{12} ori la temperatura corpului (310 K).

Un **catalizator omogen** este acel catalizator care este în aceeaşi fază cu amestecul de reacţie (de exemplu un acid adăugat unei soluţii apoase). Un **catalizator eterogen** este în fază diferită (cum este cazul unui catalizator solid pentru o reacţie în fază gazoasă). Se va examina cataliza eterogenă în capitolul 28 şi se va considera aici numai cataliza omogenă.

26.6. Cataliza omogenă

Unele idei despre modul de acţiune al catalizatorilor omogeni pot reieşi prin examinarea cineticii descompunerii apei oxigenate catalizată cu ioni de brom:

$$2\,H_2O_2\,(aq) \rightarrow 2H_2O\,(aq) + O_2\,(g)$$

Se consideră că reacţia se desfăşoară cu următorul preechilibru:

$$H_3O^+ + HOOH \rightleftharpoons HOOH_2^+ + H_2O \qquad K = \frac{[HOOH_2^+]}{[HOOH][H_3O^+]}$$

$$HOOH_2^+ + Br^- \rightarrow HOBr + H_2O \qquad \upsilon = k[HOOH_2^+][Br^-]$$

$$HOBr + HOOH \rightarrow H_3O^+ + O_2 + Br^- \qquad \text{(reacţie rapidă)}$$

(În constanta de echilibru s-a luat activitatea H_2O egală cu 1.) Deoarece etapa a doua este determinantă de viteză, legea de viteză pentru reacţia globală este de forma:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = kK[HOOH][H_3O^+][Br^-]$$

în acord cu dependenţa observată experimental a vitezei, de concentraţia Br^- şi de pH-ul soluţiei. Energia de activare observată este aceea a unui coeficient efectiv de viteză, kK. În absenţa ionilor Br^-, reacţia nu se poate desfăşura pe calea de mai sus şi se observă o altă energie de activare, mult mai mare.

Cele două tipuri importante de cataliză omogenă sunt **cataliza acidă** şi **cataliza bazică**, implicate în multe reacţii organice fie separat, fie împreună. Cataliza acidă Brönsted reprezintă transferul unui proton către substrat:

$$X + HA \rightarrow HX^+ + A^- \qquad \text{apoi } HX^- \text{ reacţionează}$$

Acest proces este procesul primar în solvoliza esterilor, tautomeria ceto-enolică şi inversia zaharozei. Cataliza prin baze Brönsted reprezintă transferul unui ion de hidrogen de la substrat la o bază:

$$XH + B \rightarrow X^- + BH^+ \qquad \text{şi apoi } X^- \text{ reacţionează}$$

Această reacţie este etapa primară în izomerizarea şi halogenarea compuşilor organici, precum şi la reacţiile Claisen şi aldolice.

26.7. Autocataliza

Fenomenul de **autocataliză** reprezintă accelerarea unei reacţii datorită produşilor ei. De exemplu, pentru o reacţie A → P s-a găsit legea de viteză:

$$\upsilon = k[A][P] \qquad (14)$$

astfel că viteza de reacţie creşte pe măsură ce se formează produşii (reacţia porneşte pe altă cale pentru formarea iniţială a unor cantităţi de P, care apoi iau parte în reacţia autocatalitică). Un exemplu de autocataliză îl reprezintă cele două etape în reacţia Belousov-Zhabotinskii (reacţia BZ), care va fi luată mai târziu în discuţie în această secţiune:

$$BrO_3^- + HBrO_2 + H_3O^+ \rightarrow 2BrO_2 + 2H_2O$$

$$2BrO_2 + 2Ce(III) + 2H_3O^+ \rightarrow 2HBrO_2 + Ce(IV) + 2H_2O$$

Produsul $HBrO_2$ este reactant în prima etapă.

Exemplul 26.6. *Calculul concentraţiilor într-o reacţie autocatalitică*

Să se prelucreze şi să se rezolve ecuaţia de viteză pentru reacţia autocatalitică $A \rightarrow P$, descrisă de ecuaţia 14.

Metoda. Este convenabil să se scrie $[A] = [A]_0 - x$, $[P] = [P]_0 + x$ şi apoi se stabilesc expresiile pentru viteza de variaţie a fiecărei specii în funcţie de X.

Rezolvare. Legea de viteză este:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([P]_0 + x)$$

Se integrează prin fracţii parţiale, folosind:

$$\frac{1}{([A]_0 - x)([P]_0 + x)} = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \times \left(\frac{1}{[A]_0 - x} + \frac{1}{[P]_0 + x}\right)$$

Rezultă:

$$\frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \ln\left(\frac{([P]_0 + x)[A]_0}{[P]_0([A]_0 - x)}\right) = kt$$

Expresia se poate rearanja în forma:

$$\frac{x}{[P]_0} = \frac{e^{at} - 1}{1 + be^{at}}$$

unde s-a notat:

$$a = ([A]_0 + [P]_0)k \quad \text{şi} \quad b = \frac{[P]_0}{[A]_0}$$

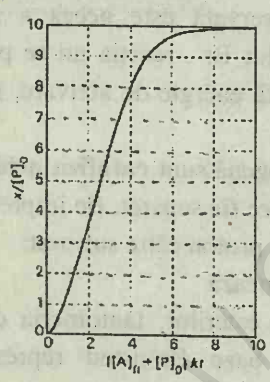


Fig. 26.8. Variaţia concentraţiei produsului în decursul reacţiei autocatalitice $A \rightarrow P$ discutate în exemplul 26.6 (utilizând $b = 0{,}1$).

Comentariu. Soluţia este reprezentată grafic în Fig 26.8. Viteza de reacţie este lentă iniţial (fiind prezent puţin produs P), apoi este rapidă (când sunt prezente ambele specii A şi P), iar în final din nou este lentă (deoarece dispare A).

Exerciţiul E26.6. După cât timp viteza unei reacţii autocatalitice este maximă?

$[t_{max} = -(1/k_a)\ln b]$

Importanţa industrială a autocatalizei (care apare într-o serie de reacţii, cum ar fi oxidările) este că viteza de reacţie poate fi maximizată asigurând prezenţa continuă a concentraţiilor optime de reactant şi de produs.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

26.8. Reacţii oscilante

O consecinţă a autocatalizei o reprezintă posibilitatea de a varia concentraţiile reactanţilor, a intermediarilor şi a produşilor periodic fie în spaţiu, fie în timp (Fig. 26.9). Oscilaţia chimică este similară oscilaţiei electrice, cu autocataliza jucând rolul de conexiune inversă (feedback) pozitivă. Reacţiile oscilante reprezintă mai mult decât o curiozitate de laborator. În timp ce se ştie că apar numai în puţine cazuri în procesele industriale, există multe exemple în sistemele biochimice, unde celula joacă rol de reactor chimic. De exemplu, reacţiile oscilante menţin ritmul cardiac. Se ştie că ele mai apar în ciclul glicolitic, în care se foloseşte o moleculă de glucoză pentru a produce (prin reacţii catalizate enzimatic implicând ATP) două molecule de ATP. Toţi participanţii dintr-un lanţ metabolic oscilează în aceleaşi condiţii, cu aceeaşi frecvenţă dar cu defazaj diferit.

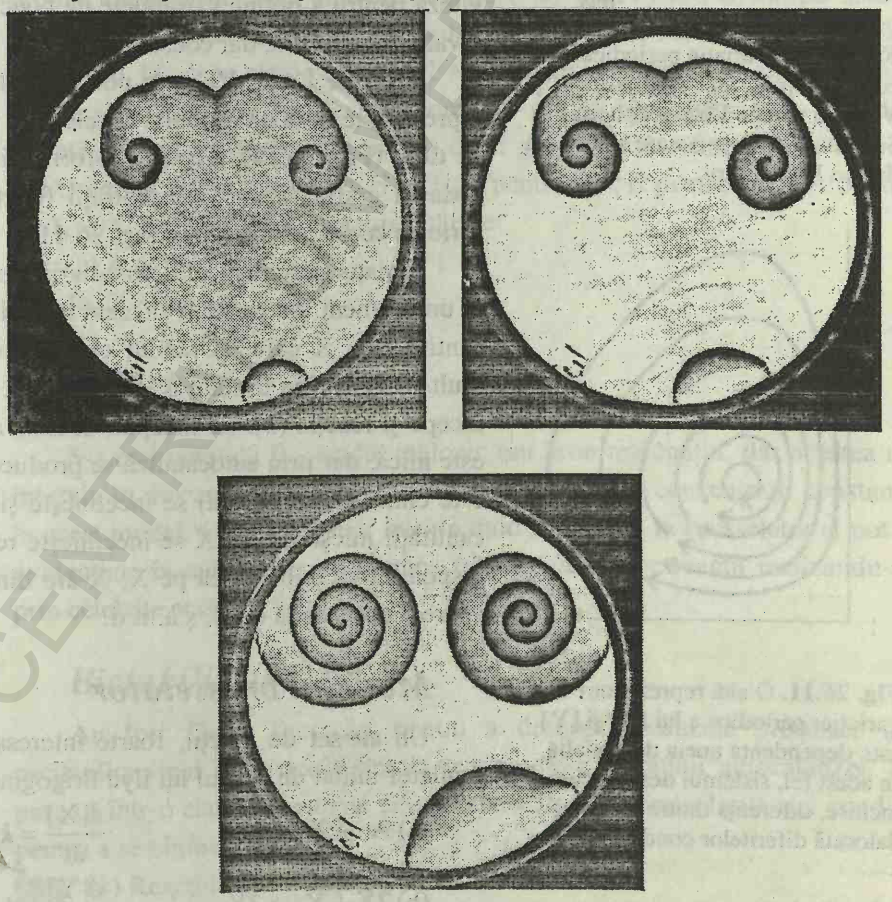


Fig. 26.9. Reacţii care prezintă oscilaţii în timp; unele prezintă variaţii periodice spaţiale. Secvenţa de fotografii prezintă apariţia unor modele spaţiale.

Mecanismul Lotka-Volterra

Se va utiliza o reacţie autocatalitică cu o formă particulară simplă, care ilustrează cum pot apare aceste oscilaţii. Cum se va vedea, exemplele chimice practice care au fost descoperite până în prezent au diferite mecanisme. **Mecanismul Lotka-Volterra** este următorul:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\text{(a) } A + X \rightarrow 2X \qquad \frac{d[A]}{dt} = -k_a[A][X]$$

$$\text{(b) } X + Y \rightarrow 2Y \qquad \frac{d[X]}{dt} = -k_b[X][Y] \tag{15}$$

$$\text{(c) } Y \rightarrow B \qquad \frac{d[B]}{dt} = k_c[Y]$$

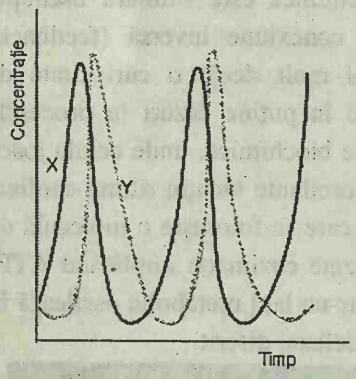


Fig. 26.10. Variaţia periodică a concentraţiilor intermediarilor X şi Y într-o reacţie Lotka-Volterra. Sistemul este într-o stare staţionară dar nu la echilibru.

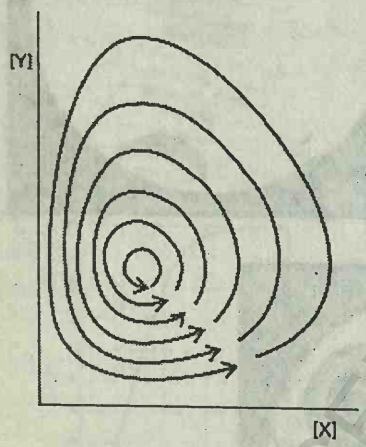


Fig. 26.11. O altă reprezentare a variaţiei periodice a lui [X] şi [Y] este dependenţa uneia de cealaltă. În acest fel, sistemul descrie curbe închise, diferenţa dintre ele fiind datorată diferitelor condiţii iniţiale.

Etapele (a) şi (b) sunt autocatalitice. Concentraţia lui A se menţine constantă prin adaos în vasul de reacţie după cum este necesar. (B nu joacă rol în reacţie odată ce este produs, de aceea nu este necesar să fie îndepărtat; practic, totuşi, ar fi normal să fie îndepărtat.) Aceste restricţii fac ca [X] şi [Y], concentraţiile intermediarilor, să fie variabile. De notat că se consideră menţinerea unor **condiţii staţionare** prin introducerea lui A în reactor. Aceste *condiţii* nu trebuie confundate cu *aproximaţia* stării staţionare, prezentată mai înainte; în cazul de faţă se pot rezolva exact ecuaţiile de viteză pentru a obţine variabilele de concentraţie [X] şi [Y], păstrând [A] la o valoare arbitrară, dar constantă.

Ecuaţiile Lotka-Volterra pot fi rezolvate numeric, rezultatele putând fi reprezentate în două moduri. O cale este reprezentarea lui [X] şi [Y] funcţie de timp (Fig. 26.10). Aceleaşi informaţii pot fi evidenţiate mai succint prin trasarea grafică a unei concentraţii funcţie de cealaltă; reprezentarea dă o serie de curbe închise, ca în Fig. 26.11.

Variaţia periodică a intermediarilor poate fi explicată în modul următor: la un moment dat poate fi prezent numai puţin X, dar reacţia (a) produce o cantitate de X care, la rândul ei, autocatalizează reacţia, rezultând şi mai mult X. Este prin urmare o "undă" de X. Dar, pe măsură ce se formează X, începe şi reacţia (b). La început, aceasta are o viteză lentă, din cauză că [Y] este mică, dar prin autocataliză se produce acum o "undă" de Y. De aceea X este eliminat, reacţia (a) se încetineşte şi se produce mai puţin X. Datorită cantităţii micşorate de X se încetineşte reacţia (b). Cu cât Y este mai puţin disponibil să înlocuiască pe X, X are din nou şansa să crească în cantitate, apare o nouă undă de X, ş.a.m.d.

Modelul brusselator

Un alt set de reacţii, foarte interesant, este **modelul brusselator** (un oscilator iniţiat de grupul lui Ilya Prigogine din Bruxelles):

$$\text{(a) } A \rightarrow X \qquad \frac{d[X]}{dt} = k_a[A]$$

$$\text{(b) } 2X + Y \rightarrow 3Y \qquad \frac{d[Y]}{dt} = k_b[X]^2[Y] \tag{16}$$

$$\text{(c) } B + X \rightarrow Y + C \qquad \frac{d[Y]}{dt} = k_c[B][X]$$

$$\text{(d) } X \rightarrow D \qquad \frac{d[X]}{dt} = -k_d[X]$$

Deoarece se menţin reactanţii (A şi B) la concentraţie constantă, cele două variabile sunt concentraţiile lui X şi Y. Acestea pot fi calculate prin

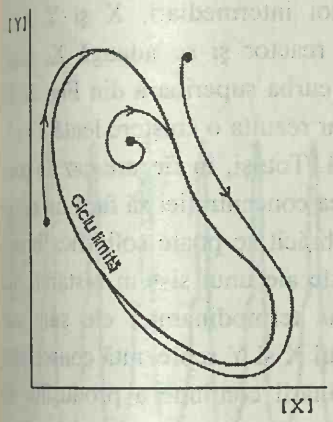


Fig. 26.12. Unele reacţii oscilante formează o traiectorie închisă, indiferent de condiţiile lor iniţiale. Traiectoria închisă este numită "ciclul limită".

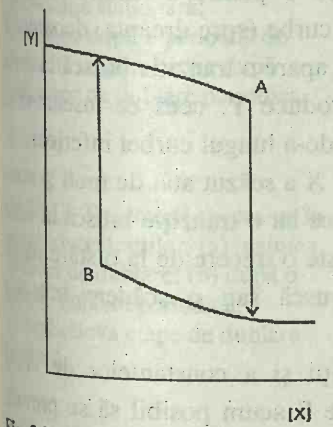


Fig. 26.13. Un sistem ce prezintă bistabilitate. Dacă creşte concentraţia lui X (prin adăugare în reactor), concentraţia lui Y scade de-a lungul curbei superioare, iar în punctul A scade brusc la o valoare mică. Dacă apoi scade concentraţia lui X, concentraţia lui Y creşte de-a lungul curbei inferioare, iar în punctul B, creşte brusc la o valoare mare.

rezolvarea numerică a ecuaţiilor de viteză, rezultatele fiind reprezentate în Fig. 26.12. Un element interesant este că, indiferent de concentraţiile iniţiale ale lui X şi Y, sistemul trece prin aceleaşi variaţii periodice ale concentraţiei. Traiectoria comună la care migrează sistemul este numită **ciclu limită**, perioada ei depinzând de valorile constantelor de viteză. Un ciclu limită este un exemplu de structură numit de matematicieni **atractor**, deoarece pare să atragă traiectoriile proprii în vecinătatea sa. În chimia obişnuită, starea de echilibru este un atractor. În sisteme menţinute departe de echilibru, un ciclu limită poate acţiona ca un atractor.

Modelul oregonator

Una din reacţiile oscilante care au fost descrise şi studiate sistematic a fost reacţia BZ menţionată mai înainte, care are loc într-un amestec de bromat de potasiu, acid malonic şi o sare de Ce(IV) într-o soluţie acidă. Mecanismul a fost elucidat de Richard Noyes, Richard Field şi Endre Körös, implicând 18 etape elementare şi 21 specii chimice diferite. Caracteristicile principale ale acestui mecanism complex pot fi reproduse prin modelul teoretic denumit **oregonator** (numit după grupul de cercetare al lui Noyes din Oregon). Notând X pentru $HBrO_2$, Y pentru Br^-, Z pentru Ce^{4+}, A pentru BrO_3^- şi C pentru HBrO, mecanismul este:

$$\begin{aligned} &\text{(a)}\ A + Y \rightarrow X \\ &\text{(b)}\ X + Y \rightarrow C \\ &\text{(c)}\ A + X \rightarrow 2X + Z \\ &\text{(d)}\ 2X \rightarrow D \\ &\text{(e)}\ Z \rightarrow Y \end{aligned} \qquad (17)$$

S-a mai notat cu B - acidul malonic sau brommalonatul, dar acestea nu intervin în mecanism. A, B, C şi D sunt menţinute la concentraţii constante în acest model. Oscilaţiile apar într-un mod similar ca la brusselator şi pot fi evidenţiate în autocataliza din etapa (c), legătura între reacţii realizându-se prin celelalte etape.

Bistabilitatea

Au fost făcute încercări pentru a descoperi cauzele profunde ale oscilaţiilor, mai mult decât simpla recunoaştere a rolului autocatalizei. Se pare că într-o clasă de sisteme chimice trebuie să fie îndeplinite trei condiţii pentru a se obţine oscilaţii:

(1) Reacţiile să fie departe de echilibru.
(2) Reacţiile să aibă etape autocatalitice.
(3) Sistemul să poată exista în două stări staţionare.

Ultimul criteriu este numit **bistabilitate** şi este o proprietate diferită de proprietăţile obişnuite, de echilibru, ale sistemelor. Proprietatea de bistabilitate este versiunea chimică a subrăcirii, în care temperatura unui lichid poate fi scăzută sub punctul de solidificare, fără să apară însă starea solidă.

BCU IAŞI CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

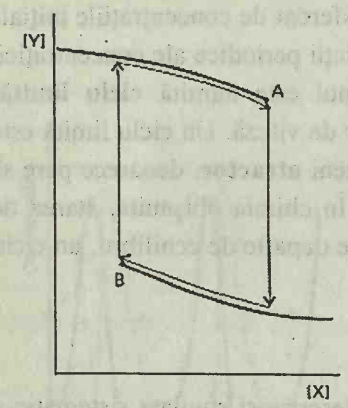


Fig. 26.14. Oscilaţia chimică într-un sistem bistabil apare ca rezultat al efectului unei a treia substanţe Z, care reacţionează cu X pentru a produce Y şi cu Y pentru a produce X. Ca rezultat, sistemul oscilează periodic între curba superioară şi cea inferioară.

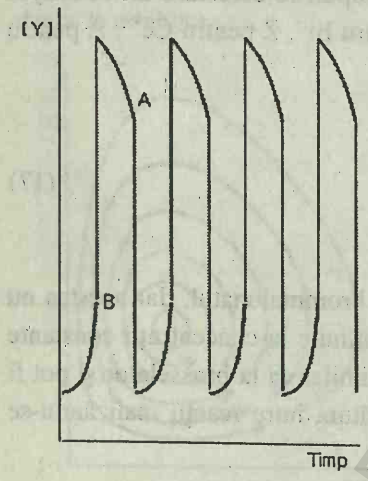


Fig. 26.15. Saltul de la un nivel la altul al unui sistem bistabil apare pentru observator ca o creştere şi o scădere periodică.

Considerăm o reacţie în care sunt doi intermediari, X şi Y. Când concentraţia lui Y are o valoare mare în reactor şi se adaugă X, atunci concentraţia lui Y scade, deplasându-se pe curba superioară din Fig. 26.13. Dacă X are o valoare mare şi se adaugă Y, ar rezulta o creştere lentă a lui Y, conform curbei inferioare din aceeaşi figură. Totuşi, în fiecare caz se poate ajunge la o situaţie (A sau B) în care valoarea concentraţiei să facă un salt de pe o curbă pe alta (exact cum un lichid subrăcit se poate solidifica brusc). Cele două curbe reprezintă două stări stabile ale unui sistem bistabil. Nici una din stări nu este de echilibru în sens termodinamic, ele sunt stări deplasate de la echilibru, iar concentraţiile lui X şi Y reprezintă consecinţele introducerii continue a reactanţilor şi eliminării continue a produşilor din reactor.

Să considerăm în continuare ce se întâmplă când este prezent al treilea tip de intermediar, Z. Se presupune că Z reacţionează şi cu X şi cu Y. În absenţa lui Z fluxul de material ar corespunde la o stare pe curba superioară din Fig. 26.14. Dar, dacă Z reacţionează cu Y pentru a rezulta X, starea sistemului se deplasează de-a lungul acestei curbe (spre dreapta, deoarece Y scade când X creşte) până când în punctul A apare o tranziţie bruscă la curba inferioară. Apoi Z reacţionează cu X şi produce Y, ceea ce înseamnă că acum compoziţia se deplasează spre stânga, de-a lungul curbei inferioare. Se ajunge la un punct (B), unde concentraţia lui X a scăzut atât de mult şi aceea a lui Y a crescut atât de mult, încât se produce iar o tranziţie bruscă la curba superioară, unde procesul începe din nou. Este o trecere de la o stare stabilă la alta, în care se petrece o creştere bruscă sau o scădere bruscă a concentraţiei unei specii (Fig. 26.15).

Prin studierea regiunilor de concentraţii şi a constantelor de viteză pentru etapele individuale ale reacţiei, poate fi acum posibil să se prevadă apariţia oscilaţiilor (ca în comportarea flăcărilor reci). Se consideră însă că teoria este departe de a fi capabilă să folosească aceste idei pentru a descrie expresiile şi modelele genetice pentru tigri şi fluturi, în care se pare că joacă un rol astfel de procese.

26.9. Haosul chimic

O dezvoltare remarcabilă a cineticii chimice în ultimii ani o constituie deducerea legilor de viteză pentru reacţii complexe care au soluţii haotice proprii. S-a găsit că soluţiile unor anumite seturi de legi de viteză, deşi pe deplin determinate de structura ecuaţiilor, nu pot fi folosite pentru a prevedea compoziţia sistemului din compoziţia lui iniţială. Ecuaţiile cinetice pe care le-am considerat au o astfel de complexitate încât n-ar fi deloc surprinzător să aibă astfel de soluţii **haotice**. În locul unei reacţii ce reprezintă oscilaţii periodice, concentraţiile explodează în oscilaţii haotice, iar concentraţiile intermediarilor prezintă amplitudini neprevăzute sau frecvenţe imprevizibile (Fig. 26.16). O astfel de comportare poate fi pe drept cuvânt o problemă de viaţă şi de moarte, pentru că dacă bătăile inimii ar deveni haotice, ar interveni decesul organismului. La o scară mai mare,

BCU IASI / CENTRUL DE CHIMIE

întreaga economie (care de asemenea pote fi descrisă prin ecuaţii diferenţiale pentru fluxul de bunuri şi de bani) poate ajunge la colaps, într-un haos revoluţionar.[2]

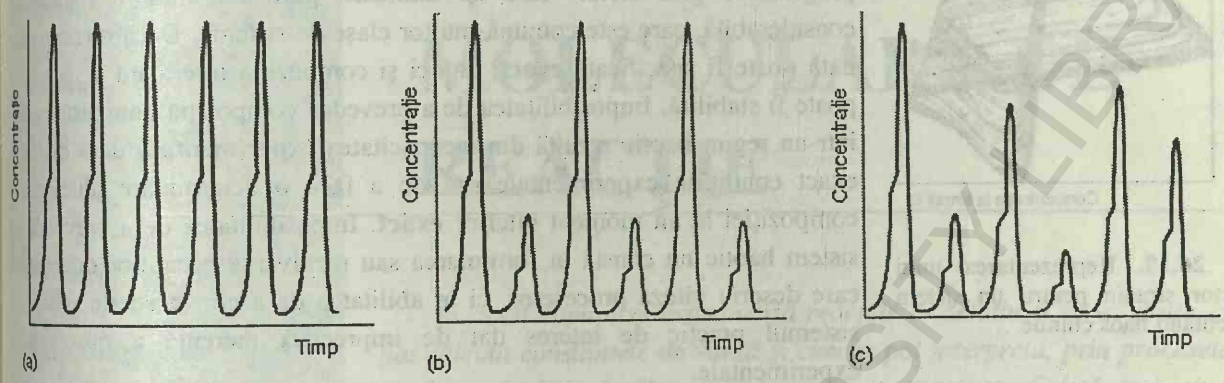
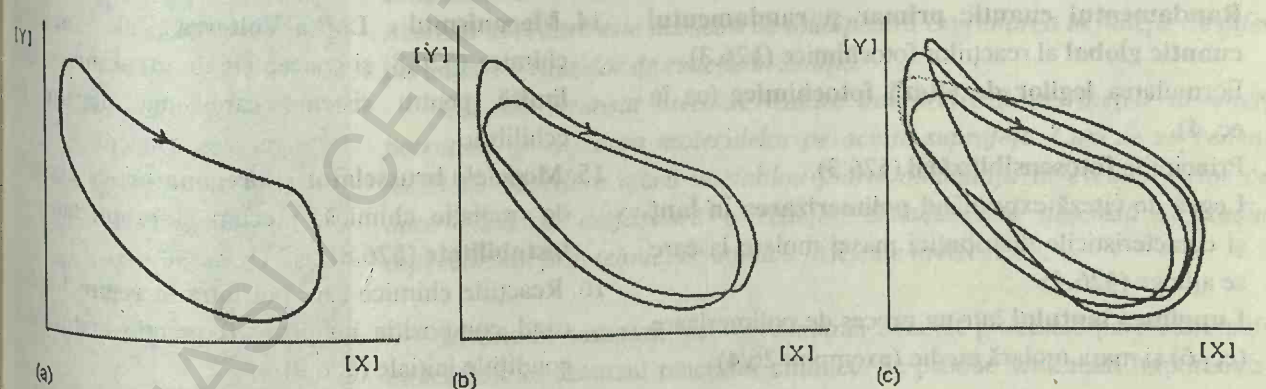


Fig. 26.16. Amorsarea unui haos ca rezultat al dublării periodice. (a) Oscilaţie staţionară; (b) oscilaţie după o perioadă de dublare; (c) regim haotic după multe etape de dublare periodică.

Există câteva moduri prin care o reacţie poate fi condusă într-un regim haotic. De exemplu, este cazul anumitor sisteme, în care dacă se schimbă un parametru (cum ar fi viteza de curgere prin vasul de reacţie, sau viteza de agitare), perioada ciclului limită se dublează succesiv (Fig. 26.17). Când apare această **dublare a perioadei**, sistemul trebuie să circule de două ori în jurul ciclului, înainte ca o pereche iniţială de concentraţii să fie regenerată. Apoi, după o modificare ulterioară a acestui parametru, perioada se dublează încă o dată, iar ciclul limită circulă de 4 ori înainte de a se repeta. Pe măsură ce fiecare perioadă se dublează, periodicitatea mişcării devine mai puţin aparentă şi, în final, apare sub forma unor fluctuaţii întâmplătoare. Traiectoria compoziţiei sistemului este acum deosebit de complexă şi poate urma o cale prin care nu se mai suprapune niciodată sau se intersectează. O astfel de cale este denumită **atractor straniu** (Fig. 26.18).

Fig. 26.17. Traiectorii succesive în spaţiul concentraţiilor; (a) înaintea perioadei de dublare; (b) după o etapă de dublare periodică; (c) după câteva etape de dublare periodică.



[2] Tipul de haos care rezultă din structura bine-definită (şi adeseori destul de simplă) a ecuaţiilor diferenţiale neliniare este denumit haos deterministic, pentru care comportarea soluţiilor este previzibilă, dar extrem de sensibilă la condiţiile iniţiale. Nu este clar dacă ideile haosului revoluţionar pot fi deterministice, aşa cum pot fi unele modele economice.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

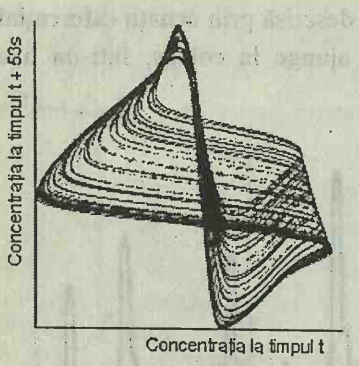


Fig. 26.18. Reprezentarea unui atractor straniu pentru un sistem prezentând haos chimic.

Totuşi, trebuie să fie înţeles că termenul "haos" ne poate induce în eroare în unele privinţe. Mai întâi, condiţiile în care anumite sisteme de ecuaţii diferenţiale prezintă dublări periodice pot fi specificate exact, iar progresarea prin cicluri care îşi dublează perioada arată o regularitate considerabilă, care este comună multor clase de sisteme. Dacă o compoziţie dată poate fi specificată **exact**, atunci şi compoziţia ulterioară a sistemului poate fi stabilită. Imposibilitatea de a prevedea compoziţia unui sistem aflat într-un regim haotic rezultă din incapacitatea **experimentală** de a cunoaşte exact condiţiile experimentale sau de a face o determinare ulterioară a compoziţiei la un moment ulterior **exact**. Imposibilitatea de a prevedea un sistem haotic nu constă în formularea sau rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale care descriu viteza proceselor, ci în abilitatea de a corela aceste soluţii cu sistemul practic de interes dat de imprecizia inerentă a observaţiilor experimentale.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Structura **reacţiilor înlănţuite** exprimată prin **iniţiere, propagare, ramificare, întârziere** şi **terminare** (§26.1).
2. **Legile de viteză** ale reacţiilor înlănţuite utilizând aproximaţia stării staţionare (§26.1.).
3. Originea **exploziilor termice** şi **exploziilor cu lanţ ramificat** (§26.2.).
4. Procesele care pot urma **fotoexcitării** (tabelul 26.1).
5. **Randamentul cuantic primar** şi **randamentul cuantic global** al reacţiilor fotochimice (§26.3).
6. Formularea **legilor de viteză fotochimice** (ca în ec. 4).
7. Principiile **fotosensibilizării** (§26.3).
8. Legea de viteză exprimând **polimerizarea în lanţ** şi caracteristicile distribuţiei masei molare la care se ajunge (§26.4).
9. **Lungimea lanţului** într-un proces de polimerizare (ec. 6) şi masa molară medie (exemplul 26.4).
10. Legea de viteză referitoare la **polimerizarea în trepte** şi masa molară la care se ajunge (§26.5).
11. Calculul **gradului de polimerizare** (§26.5) şi **creşterea masei molare medii** în desfăşurarea polimerizării (ec. 13).
12. Efectul **catalizei omogene** asupra vitezei de reacţie (§26.6.).
13. Rolul **autocatalizei** în cinetica chimică (§26.7 şi exemplul 26.6).
14. **Mecanismul Lotka-Volterra** al oscilaţiei chimice (§26.8) şi conceptele de **atractor** şi **ciclu limită** pentru sisteme care sunt departe de echilibru.
15. Modelele **brusselator** şi **oregonator**, ca exemple de oscilaţie chimică, precum şi proprietatea de **bistabilitate** (§26.8).
16. Reacţiile chimice care pot intra în **regim haotic**, când compoziţia nu poate fi practic dedusă din condiţiile iniţiale (§26.9).

BCU IAŞI BIBLIOTECA UNIVERSITARĂ

27

DINAMICĂ MOLECULARĂ DE REACŢIE

Ciocniri reactive

27.1. Teoria ciocnirilor

27.2. Reacţii controlate de difuzie

27.3. Ecuaţia bilanţului de material

Teoria complexului activat

27.4. Coordonata de reacţie şi starea de tranziţie

27.5. Ecuaţia Eyring

27.6. Aspecte termodinamice

Dinamica ciocnirilor moleculare

27.7. Ciocniri reactive

27.8. Suprafeţe de energie potenţială

27.9. Unele rezultate din experimente şi calcule

Verificarea cunoştinţelor

În acest capitol se examinează reacţiile în detaliu şi se va arăta cum se pot calcula constantele de viteză şi cum se pot interpreta, prin procesele care au loc, când se întâlnesc moleculele de reactant. Există trei nivele de abordare. Cea mai simplă abordare cantitativă a vitezelor de reacţie este prin teoria ciocnirilor. Se va vedea că teoria ciocnirilor se poate utiliza numai pentru discutarea reacţiilor dintre specii simple în fază gazoasă şi că ea eşuează când particulele reactante sunt mai complexe decât atomii. Reacţiile în soluţie pot fi clasificate în reacţii care au viteze ce depind de viteza de difuzie a moleculelor prin soluţie şi reacţii ale căror viteze depind de viteza cu care se acumulează energia într-o pereche de molecule, care s-au întâlnit una cu alta. Prima categorie poate fi descrisă cantitativ prin ecuaţii de difuzie.

Următorul nivel de tratare se referă la teoria complexului activat, unde se presupune că moleculele de reactant formează un complex, care poate fi discutat în termenii populării nivelelor lui de energie. Teoria complexului activat este legată de o abordare termodinamică a vitezelor de reacţie, în care constanta de viteză este exprimată în funcţie de parametri termodinamici. Această abordare este deosebit de utilă pentru exprimarea în funcţie de diferiţi parametri a vitezelor de reacţie în soluţie.

Cel mai avansat nivel de tratare interpretează suprafeţele de energie potenţială şi mişcarea moleculelor pe aceste suprafeţe. Cum se va vedea, o astfel de abordare oferă un tablou foarte amănunţit al evenimentelor care apar când se desfăşoară o reacţie; discuţia este deschisă şi studiului experimental prin tehnici ce implică fascicule moleculare.

În cele ce urmează, se vor examina detaliat procesele pe care le suferă moleculele în decursul reacţiilor chimice. Se produc schimbări importante de structură şi de energie, fiind redistribuită între particule energia de disociere: se rup legăturile din reactanţi şi se reformează noi legături.

Cum se poate imagina, calculul vitezelor unor astfel de procese din principiile generale este foarte dificil. Cu toate acestea, ca şi la alte probleme complicate, se pot stabili destul de simplu caracteristicile generale şi numai când ne interesează elementele de detaliu apar complicaţii. În acest capitol se va vedea prin cele trei nivele de abordare cum se calculează constanta de viteză pentru o reacţie elementară dimoleculară. Deşi multe informaţii pot fi

obţinute în special din reacţiile în faza gazoasă, cele mai multe reacţii de interes au loc în soluţie, astfel că se va arăta cum se extinde calculul vitezelor în acest caz.

CIOCNIRI REACTIVE

Se consideră două cazuri pentru calculul vitezei de reacţie, unul legat de reacţii în fază gazoasă şi celălalt pentru reacţii în soluţie. Ambele demonstraţii se bazează pe ideea că moleculele reactante trebuie să se întâlnească şi că reacţia are loc numai dacă ele au o anumită energie minimă. În teoria ciocnirilor pentru reacţii dimoleculare în fază gazoasă, care a fost menţionată pe scurt în §25.5, produşii se formează numai dacă ciocnirea este suficient de energică. Dacă ciocnirea este ineficientă energetic, atunci moleculele de reactant se separă după ciocnire. Pe de altă parte, în soluţie moleculele de reactant pot difuza împreună şi *numai după aceea* obţin energia necesară de la mediul imediat înconjurător, în timp ce ele sunt în contact.

27.1. Teoria ciocnirilor

Se va considera reacţia elementară dimoleculară:

$$A + B \rightarrow P \qquad v = k_2[A][B]$$

unde P simbolizează produşii; se va evalua constanta de viteză de ordinul 2, k_2.

Calculul iniţial

Se defineşte prin **densitatea de ciocniri** Z_{AB}, numărul de ciocniri dintre moleculele A şi B din unitatea de volum şi în unitatea de timp. Frecvenţa ciocnirilor *unei singure* molecule într-un gaz a fost calculată în §1.3. După cum se arată în *Justificarea* următoare, se poate deduce următoarea expresie pentru densitatea de ciocniri:

$$Z_{AB} = \sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_A^2[A][B] \qquad (1)$$

În această expresie σ este secţiunea de ciocnire (Fig. 27.1):

$$\sigma = \pi d^2, \qquad \text{cu } d = \tfrac{1}{2}(d_A + d_B)$$

iar μ este masa molară a ansamblului celor două molecule A şi B în momentul ciocnirii:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}, \qquad \text{astfel că} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Valorile densităţilor de ciocnire sunt foarte mari. De exemplu, pentru azot la temperatura camerei şi presiune normală, cu $d = 280$ pm, se obţine $Z = 5\times10^{34}\ s^{-1}m^{-3}$.

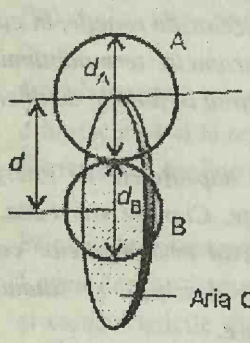


Fig. 27.1. Secţiunea de ciocnire pentru două molecule poate fi considerată ca aria prin care molecula proiectil (A) poate înconjura molecula ţintă (B) pentru ca să apară ciocnirea. Dacă diametrele celor două molecule sunt d_A şi, respectiv d_B, raza ariei ţintă este $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$ şi secţiunea de ciocnire este πd^2.

JUSTIFICARE

Frecvenţa de ciocnire z pentru o singură moleculă A cu moleculele B prezente, este dată de ec. 1.17a modificată în cazul a două molecule diferite:

$$z = \sigma \bar{c} N_A [B]$$

Numărul de molecule de B din unitatea de volum a fost scris ca $N_A[B]$, unde [B] este concentraţia molară, iar N_A - constanta lui Avogadro. Viteza *relativă* medie a moleculelor A şi B este:

$$\bar{c}_{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \text{unde } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Această expresie se reduce la ec. 1.17a, când A şi B sunt identice. Numărul ciocnirilor tuturor moleculelor de A cu toate moleculele de B prezente în gaz este z înmulţit cu numărul de molecule de A prezente. Se obţine astfel densitatea de ciocnire prin împărţirea expresiei rezultate, la volum. Deoarece numărul de molecule de A din unitatea de volum poate fi exprimat ca $N_A[A]$, unde [A] este concentraţia molară a lui A, se obţine:

$$Z_{AB} = zN_A[A] = \sigma \bar{c} N_A^2 [A][B]$$

înlocuirea acestei expresii în viteza relativă medie dă ecuaţia 1.

Conform teoriei ciocnirilor, viteza de variaţie a concentraţiei molare a moleculelor de A în unitatea de timp este reprezentată prin produsul dintre densitatea de ciocniri şi probabilitatea ca o ciocnire să aibă o energie suficientă:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{Z_{AB} \times f}{N_A}$$

S-a introdus constanta lui Avogadro pentru a converti viteza de variaţie a numărului de molecule de A în unitatea de volum, în viteza de variaţie a concentraţiei molare a lui A. În această expresie f reprezintă fracţia de ciocniri care au o energie cinetică ce depăşeşte o anumită valoare minimă, E_a, energia de activare a reacţiei. Această fracţie este dată de distribuţia Boltzmann în forma:

$$f = e^{-E_a/RT} \qquad (2)$$

JUSTIFICARE

Distribuţia Boltzmann pe un domeniu continuu de energii este:

$$f(E) = \frac{1}{kT} e^{-E/kT}$$

unde factorul $1/kT$ asigură condiţia de normare a distribuţiei (normalizarea la unitate).

Rezultă că fracţia de molecule cu o energie în exces faţă de E_a este:

$$f = \int_{E_a}^{\infty} f(E)\mathrm{d}E = \frac{1}{kT}\int_{E_a}^{\infty} e^{-E/kT}\mathrm{d}E = \mathrm{e}^{-E_a/kT}$$

Dacă apoi se interpretează E_a ca o mărime molară, atunci se va înlocui k cu R şi se obţine deci ecuaţia 2.

În această etapă se pot combina ecuaţiile 1 şi 2 şi se scrie:

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_A e^{-E_a/RT}\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]$$

Rezultă că:

$$k_2 = \sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_A \mathrm{e}^{-E_a/RT} \qquad (3a)$$

Ecuaţia 3a se poate pune în forma Arrhenius:

$$k_2 = A e^{-E_a/RT} \qquad (3b)$$

când dependenţa exponenţială de temperatură este predominantă faţă de dependenţa slabă de temperatură a factorului preexponenţial[1]. Rezultă că poate fi identificată energia de activare E_a cu energia cinetică minimă, de-a lungul căii de reacţie, necesară ca reacţia să se desfăşoare, iar factorul preexponenţial este o măsură a vitezei cu care au loc ciocnirile în gaz.

Comparaţia cu experimentul

Procedeul cel mai simplu de calcul al lui k_2 este folosirea pentru σ a valorii obţinute pentru ciocniri nereactive (de exemplu acelea obţinute din măsurători de viscozitate) sau din tabele de raze moleculare. În tabelul 27.1 se compară valori ale factorului preexponenţial A, calculat în acest mod, cu valori obţinute din reprezentări Arrhenius, ln$k$ funcţie de $1/T$ (§25.5).

Tabelul 27.1. Parametrii Arrhenius pentru reacţii în fază gazoasă

	A/(L mol^{-1} s^{-1})		E_a/(kJ mol^{-1})	P
	Experimental	Teoretic		
$2NOCl \rightarrow 2NO + 2Cl$	$9{,}4\times10^{9}$	$5{,}9\times10^{10}$	102,0	0,16
$2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$	$6{,}3\times10^{7}$	$2{,}5\times10^{10}$	0,0	$2{,}5\times10^{-3}$
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	$1{,}24\times10^{6}$	$7{,}3\times10^{11}$	180,0	$1{,}7\times10^{-6}$
$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$	$1{,}0\times10^{12}$	$2{,}1\times10^{11}$	0,0	4,8

[1] Din definiţia generală a energiei de activare dată de ec. 25.13a:

$$RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k_a}{\mathrm{d}T} = E_a + \tfrac{1}{2}RT$$

astfel că energia de activare este slab dependentă de temperatură. În general $E_a >> RT$ şi deci termenul $1/2RT$ poate fi neglijat.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Una din reacţii prezintă o concordanţă destul de bună între teorie şi experiment, dar pentru celelalte există discrepanţe mari. În unele cazuri valorile experimentale sunt cu câteva ordine de mărime mai mici decât cele calculate, fapt ce sugerează că energia de ciocnire nu este singurul criteriu pentru a avea loc reacţia şi că sunt importante şi alte elemente, cum ar fi orientarea relativă a speciilor care se ciocnesc. În plus, una din reacţiile din tabel are un factor preexponenţial mai mare decât cel teoretic, ceea ce reprezintă o indicaţie că reacţia se produce mai rapid decât se ciocnesc particulele.

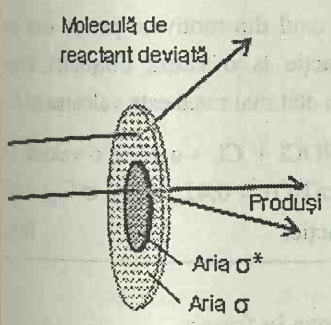


Fig. 27.2. Secţiunea de ciocnire este aria ţintă care rezultă prin simpla deviaţie a moleculei proiectil; secţiunea de reacţie reprezintă aria prin care la ciocnire apare o schimbare chimică.

Factorul steric

Se poate înlătura discordanţa dintre experiment şi teorie prin înlocuirea lui σ din ec. 1 cu **secţiunea eficace** σ^*. Secţiunea eficace poate fi considerată ca aria efectivă pentru reacţie, în timp ce σ reprezintă aria efectivă a unei ciocniri simple, nereactive (Fig. 27.2). Uneori este mai convenabil să se exprime σ^* ca un multiplu de σ prin introducerea **factorului steric** P şi să se scrie:

$$\sigma^* = P\sigma \tag{4}$$

Atunci, constanta de viteză devine:

$$k_2 = P\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_A e^{-E_a/RT} \tag{5}$$

În mod obişnuit, s-a găsit că factorul steric este cu câteva ordine de mărime mai mic decât 1.

Exemplul 27.1. *Estimarea unui factor steric (1)*

Să se calculeze factorul steric pentru reacţia $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$ la 628 K dacă factorul preexponenţial este $1{,}24\times10^6$ L mol^{-1} s^{-1}.

Metoda. Pentru a calcula P este nevoie să se evalueze factorul preexponenţial A utilizând ec. 5 şi apoi să se compare rezultatul cu experimentul; raportul lor este P. Secţiunile de ciocnire pentru ciocniri nereactive sunt trecute în tabelul 1.2. Calea cea mai bună de a estima secţiunea de ciocnire pentru specii sferice diferite este calculul diametrului de ciocnire pentru fiecare specie (din $\sigma = \pi d^2$), calculul mediei celor două diametre şi apoi calculul secţiunii cu diametrul mediu. Dacă nici una din specii nu este sferică, se poate aplica totuşi un procedeu mai simplu dar mai aproximativ, luând media celor două secţiuni de ciocnire.

Rezolvare. Masa redusă a perechii în ciocnire este:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = 3{,}12\times10^{-27}\,\text{kg}$$

deoarece $M_1 = 2{,}016$ g mol^{-1} pentru H_2 şi $M_2 = 28{,}05$ g mol^{-1} pentru C_2H_4.

Deci:

$$\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = 2{,}66\times10^{3}\,\text{m s}^{-1}$$

Din tabelul 1.2 se aleg $\sigma(H_2) = 0{,}27$ nm^2 şi $\sigma(C_2H_4) = 0{,}64$ nm^2, rezultând o secţiune de ciocnire medie de $\sigma = 0{,}46$ nm^2. Prin urmare:

$$A = P\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_A = P\times7{,}37\times10^{11}\,\text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$$

Experimental s-a găsit $A = 1{,}24\times10^{6}$ L mol^{-1} s^{-1}, ceea ce duce la $P = 1{,}7\times10^{-6}$.

Comentariu. Valoarea foarte mică a lui P este unul din motivele pentru care sunt necesari catalizatori pentru a aduce această reacţie la o viteză obişnuită. Pentru orientare, cu cât moleculele sunt mai complexe, cu atât mai mică este valoarea lui P.

Exerciţiul E27.1. Pentru reacţia NO + Cl_2 → NOCl + Cl, s-a găsit o valoare $A = 4{,}0\times10^{9}$ L mol^{-1} s^{-1} la 298 K. Să se folosească $\sigma(NO) = 0{,}42$ nm^2 şi $\sigma(Cl_2) = 0{,}93$ nm^2 pentru a evalua factorul steric P în această reacţie. [0.02]

Dacă se utilizează ec. 5 pentru a scrie viteza în forma:

$$k_2[A][B] = P\times Z_{AB}\times f$$

atunci se vor vedea cele trei mărimi care controlează valoarea vitezei. Factorul f este un criteriu de energie. Factorul Z_{AB} este o proprietate de transport, care descrie frecvenţa de ciocnire. Factorul P depinde de proprietăţile locale ale reacţiei, cum ar fi orientarea spaţială necesară în reacţie şi detalii despre cât trebuie să se apropie reactanţii.

Un exemplu de reacţie pentru care se poate estima factorul steric este:

K + Br_2 → KBr + Br

pentru care valoarea experimentală a lui P este 4,8. În această reacţie distanţa de apropiere între reactanţi este considerabil mai mare decât distanţa necesară pentru devierea moleculelor într-o ciocnire nereactivă. Pentru această reacţie s-a sugerat că se desfăşoară printr-un **mecanism tip harpon**. Acest nume neobişnuit provine de la un model de reacţie în care atomul K se apropie de molecula Br_2; când cele două particule sunt destul de aproape, se transferă de la K la Br_2 un electron (harponul). În loc de două particule neutre, vor fi acum doi ioni, astfel că apare o atracţie coulombiană, care acţionează pe linia harponului. Ionii se deplasează împreună sub această influenţă, are loc reacţia şi rezultă KBr + Br. Prezenţa harponului extinde secţiunea pentru ciocnirea reactivă şi deci viteza de reacţie este mult subestimată luând numai secţiunea de ciocnire ca simplu contact între K + Br_2.

Exemplul 27.2. *Estimarea unui factor steric (2)*

Să se estimeze valoarea lui P pentru mecanismul tip harpon, prin calcularea distanţei la care este favorabil energetic pentru electron să sară de la K la Br_2.

Metoda. Ar trebui să se înceapă prin identificarea tuturor contribuţiilor la energia de interacţiune dintre speciile în ciocnire. Există trei contribuţii la energia procesului:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-$. Prima este energia de ionizare I a K. A doua o reprezintă afinitatea pentru electron E_{ca} a Br_2. A treia este energia de interacţiune coulombiană între ioni, atunci când ei s-au format când separarea lor este R, această energie este $-e^2/4\pi\varepsilon_0 R$. Electronul se deplasează atunci când suma acestor trei contribuţii se schimbă de la pozitiv la negativ (adică atunci când suma este zero).

Rezolvare. Variaţia netă a energiei când apare transferul de electron la o separare R este:

$$E = I - E_{ca} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

Deoarece energia de ionizare I este mai mare decât E_{ca}, E devine negativă numai când R scade la mai puţin decât valoarea critică R^*, dată de:

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^*} = I - E_{ca}$$

Când particulele se găsesc la această separare R^* se produce mecanismul tip harpon şi se poate identifica secţiunea reactivă cu:

$$\sigma^* = \pi R^{*2}$$

Această valoare a lui σ^* implică o valoare a factorului steric de:

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{R^{*2}}{d^2} = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 d(I - E_{ca})}\right)^2$$

unde $d = R(K) + R(Br_2)$. Cu valorile $I = 420$ kJ mol^{-1}, $E_{ca} \approx 250$ kJ mol^{-1} şi $d = 400$ pm, se găseşte $P = 12$, care este în acord cu valoarea experimentală.

Exerciţiul E27.2. Estimaţi valoarea lui P pentru o reacţie tip harpon dintre Na şi Cl_2, pentru care $d \approx 350$ pm; se alege $E_{ca} \approx 230$ kJ mol^{-1}. [6]

Exemplul 27.2 ilustrează două idei despre factorul steric. Mai întâi conceptul de factor steric nu este întru totul inutil, deoarece în unele cazuri, valoarea sa numerică poate fi estimată. În al doilea rând (şi oarecum mai pesimist), cele mai multe reacţii sunt mult mai complexe decât reacţia $K + Br_2$, şi nu ne putem aştepta să obţinem P atât de uşor. Este nevoie de o teorie mai cuprinzătoare, care să permită calculul şi obţinerea valorii lui P. Se vor arăta o serie de elemente ale acestei teorii în §27.4.

27.2. Reacţii controlate de difuzie

Întâlnirile dintre reactanţi în soluţie au loc într-un mod foarte diferit de acelea din gaze. Particulele trebuie să străbată printre particulele de solvent, astfel că frecvenţa ciocnirilor între reactanţi este considerabil mai mică decât în gaz. Cu toate acestea, deoarece migraţia se desfăşoară destul de încet, două particule aflate în ciocnire una cu alta stau mai mult timp împreună decât în gaz şi astfel **o pereche în ciocnire** poate acumula suficientă energie pentru a reacţiona, chiar dacă ele nu au suficientă energie. Energia de activare a unei reacţii este o mărime mult mai complicată în soluţie decât în gaz, deoarece perechea în ciocnire este înconjurată de solvent. De asemenea, trebuie să fie

considerată energia întregului ansamblu local, format din molecule de reactant şi de solvent.

Clase de reacţii

Procesul global complicat poate fi împărţit în componente simple prin stabilirea unei scheme cinetice. Se presupune că viteza de formare a unei perechi în ciocnire AB este de ordinul 2:

$$A + B \rightarrow AB \qquad v = k_d[A][B]$$

Cum se va vedea, k_d (unde d semnifică difuzia) este determinat de caracteristicile difuzionale ale lui A şi B. Perechea în ciocnire se poate disocia şi fără reacţie, sau poate forma produşii P. Dacă se presupune că ambele procese sunt reacţii pseudomonomoleculare (de ordin 1, în care probabil că solventul joacă un rol) se poate scrie:

$$AB \rightarrow A + B \qquad v = k_d'[AB]$$
$$AB \rightarrow P \qquad v = k_a[AB]$$

Concentraţia staţionară a lui AB poate să fie evaluată acum din ecuaţia pentru viteza netă de variaţie a concentraţiei lui AB:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k_d'[AB] - k_a[AB] = 0$$

Această expresie se rezolvă, având soluţia:

$$[AB] = \frac{k_d[A][B]}{k_a + k_d'}$$

Legea globală de viteză pentru formarea produşilor este:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[AB] = k_2[A][B], \qquad \text{unde } k_2 = \frac{k_a k_d}{k_a + k_d'} \tag{6}$$

Se pot distinge acum două cazuri limită. Dacă viteza de separare a perechii nereactive în ciocnire este mult mai lentă decât viteza la care se formează produşii, atunci $k_d' << k_a$ şi constanta de viteză este:

$$k_2 \approx \frac{k_a k_d}{k_a} = k_d \tag{7a}$$

În această **limită controlată de difuzie** viteza de reacţie este determinată de viteza cu care particulele reactante difuzează prin mediu. O indicaţie că reacţia este controlată difuziv este valoarea constantei de viteză de ordinul 10^9 L mol^{-1} s^{-1} sau mai mare. Deoarece combinarea între radicali implică o energie de activare foarte mică, reacţiile de recombinare între radicali sau atomi sunt adesea controlate de difuzie.

O **reacţie controlată cinetic** apare atunci când în reacţia lui AB este implicată o energie de activare însemnată. Atunci $k_a << k_d'$ şi

$$k_2 \approx \frac{k_a k_d}{k_d'} = k_a K \tag{7b}$$

unde K este constanta de echilibru pentru reacţia $A + B \rightleftharpoons AB$. În acest caz limită, reacţia se produce cu o viteză la care energia se acumulează la

perechea în ciocnire de la solventul înconjurător. Unele date experimentale sunt date în tabelul 27.2.

Tabelul 27.2 Parametrii Arrhenius pentru reacţii în soluţii.

	Solvent	A/(L mol^{-1} s^{-1})	E_a/(kJ mol^{-1})
Solvoliza $(CH_3)_3CCl$	Apă	$7{,}1\times10^{16}$	100
	Etanol	$3{,}0\times10^{13}$	112
	Cloroform	$1{,}4\times10^{4}$	45
$CH_3CH_2Br + OH^-$	Etanol	$4{,}3\times10^{11}$	89,5

Difuzie şi reacţie

Viteza unei reacţii controlate difuziv se calculează considerând viteza cu care reactanţii difuzează împreună. Cum se va arăta în *Justificarea* următoare, constanta de viteză pentru o reacţie controlată de difuzie, în care cele două molecule ajung la o distanţă R^* una de alta, este:

$$k_d = 4\pi R^* D N_A \qquad (8)$$

unde D este suma coeficienţilor de difuzie ai celor două specii reactante în soluţie.

JUSTIFICARE

Conform ecuaţiei difuziei ($\partial[B]/\partial t = D_B\nabla^2[B]$) când sistemul a atins o stare staţionară, concentraţia lui B satisface relaţia: $\nabla^2[B]_r = 0$ deoarece $\partial[B]/\partial t = 0$. Indicele inferior r semnifică o mărime care variază cu distanţa r. Intervin şi condiţiile iniţiale şi la limită, care arată că [B] are valoarea din masa soluţiei dacă $r \to \infty$ şi valoarea zero la $r = R^*$, adică distanţa la care apare reacţia. Pentru un sistem cu simetrie sferică, ∇^2 poate fi înlocuit doar prin derivatele sale radiale (vezi tabelul 11.1), iar ecuaţia este satisfăcută dacă [B] este:

$$\frac{d^2[B]_r}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d[B]_r}{dr} = 0$$

Soluţia generală a acestei ecuaţii este:

$$[B]_r = a + \frac{b}{r}$$

Condiţiile la limită ne permit apoi să identificăm constantele: $a = [B]$ - pentru concentraţia lui B din masa soluţiei şi $b = -R^*[B]$, astfel că:

$$[B]_r = \left(1 - \frac{R^*}{r}\right)[B]$$

Variaţia de concentraţie exprimată prin această ecuaţie este ilustrată de Fig. 27.3.

Viteza de reacţie este reprezentată de fluxul (molar) J al reactantului B

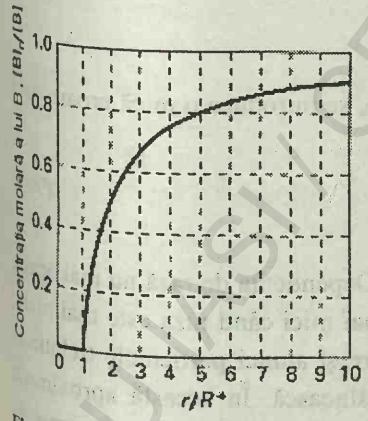


Fig. 27.3. Profilul de concentraţie pentru o reacţie în soluţie când o moleculă de B difuzează spre altă moleculă de reactant şi reacţionează dacă atinge R^*.

către A, înmulţit cu aria suprafeţei sferice de rază R^*:

viteza de reacţie $= 4\pi R^{*2} J$

Din legea întâi a lui Fick (ec. 24.5) fluxul spre A este proporţional cu gradientul de concentraţie la o rază R^*:

$$J = D_B \left(\frac{d[B]_r}{dr} \right)_{\text{la } r=R^*} = D_B \frac{[B]}{R^*}$$

(S-a introdus o schimbare de semn, deoarece suntem interesaţi în fluxul spre valori descrescătoare ale lui r). Când această condiţie este înlocuită în ecuaţia precedentă, se obţine:

viteza de reacţie $= 4\pi R^* D_B [B]$

Viteza reacţiei cu control difuziv este egală cu fluxul mediu al moleculelor B către toate moleculele de A din probă. Dacă [A] este concentraţia lui A din masa soluţiei, atunci numărul de molecule de A într-o probă de volum V este $n_A[A]V$; fluxul global al tuturor moleculelor B către toate moleculele de A este deci $4\pi R^* D_B N_A [A]\,[B]V$. Este nerealist să se presupună că toate moleculele de A sunt staţionare; de aceea se înlocuieşte D_B prin suma coeficienţilor de difuzie ai celor două specii, scriind $D = D_A + D_B$. Rezultă că viteza de variaţie a concentraţiei lui AB este:

$$\frac{d[AB]}{dt} = 4\pi R^* D N_A [A]\,[B]$$

iar constanta de viteză a reacţiei controlate de difuzie:

$$k_d = 4\pi R^* D N_A$$

Expresia obţinută este dată de ecuaţia 8.

Ecuaţia 8 poate fi prelucrată introducând ecuaţia Stokes-Einstein (§24.10) prin care se corelează coeficientul de difuzie şi raza hidrodinamică R_A şi R_B pentru fiecare moleculă într-un mediu cu viscozitatea η:

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta R_A} \qquad D_B = \frac{kT}{6\pi\eta R_B}$$

Întrucât aceste relaţii sunt aproximative, se introduce o mică eroare dacă se scrie $R_A = R_B = \frac{1}{2}R^*$, ceea ce duce la:

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta} \tag{9}$$

(în ultima relaţie R este constanta gazelor). Dependenţa de rază nu mai apare, deoarece, deşi coeficienţii de difuzie sunt mai mici când raza este mai mare, raza de ciocnire reactivă este şi ea mai mare şi atunci particulele trebuie să străbată o distanţă mai scurtă ca să se întâlnească. În această aproximaţie constanta de viteză nu depinde de natura reactanţilor, depinzând numai de temperatură şi de viscozitatea solventului. De exemplu, constanta de viteză pentru recombinarea atomilor de iod în hexan la 298 K, când viscozitatea solventului este 0,326 cP (1 cP = 10^{-3} kg m^{-1} s^{-1}) este:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$k_d = \frac{8\times(8{,}3145\,\mathrm{J K^{-1}\,mol^{-1}})\times(298\,\mathrm{K})}{3\times(0{,}326\times10^{-3}\,\mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-1}})}$$
$$= 2{,}0\times10^{7}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$$

Pentru că 1 $m^3 = 10^3$ L, acest rezultat corespunde la $2{,}0\times10^{10}$ L $mol^{-1}s^{-1}$, Valoarea experimentală este de $1{,}3\times10^{10}$ L $mol^{-1}s^{-1}$, astfel că este o bună concordanţă chiar considerând aproximaţia de mai sus.

27.3. Ecuaţia de bilanţ de material

Difuzia reactanţilor joacă un rol important în numeroase procese chimice; ca exemplu s-ar putea da difuzia moleculelor de O_2 în sânge, precum şi difuzia unui gaz către suprafaţa unui catalizator. Putem să ne facem o imagine despre modul de calcul, considerând ecuaţia generală a difuziei (§24.11), dar mai general ar trebui luată în calcul pe lângă difuzie şi convecţia, moleculele convective putând reacţiona şi ele.

Formularea ecuaţiei

Se consideră un element mic de volum (volum elementar) într-un reactor chimic (sau o celulă biologică). În decursul unui interval mic de timp Δt, variaţia totală a numărului de molecule din specia J este:

Variaţia netă a numărului de moli J în elementul de volum
= Numărul de moli intraţi - Numărul de moli ieşiţi
+ Numărul de moli formaţi în reacţie
– Numărul de moli consumaţi în reacţie

Viteza de variaţie a concentraţiei este această expresie împărţită la volum şi la intervalul de timp dat. Mai departe se va exprima relaţia ca o ecuaţie diferenţială. Viteza netă cu care moleculele J intră în elementul de volum prin difuzie şi convecţie este dată de ec. 24.42:

$$\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[\mathrm{J}]}{\partial x^2} - v\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial x}$$

Viteza netă de variaţie datorită reacţiei chimice va fi:

$$\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial t} = -k[\mathrm{J}]$$

dacă s-a presupus că J dispare printr-o reacţie pseudomonomoleculară. Prin urmare, ecuaţia devine:

$$\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[\mathrm{J}]}{\partial x^2} - v\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial x} - k[\mathrm{J}] \qquad (10)$$

O ecuaţie similară, cu diferiţi termeni de reacţie, se aplică fiecărei specii prezente. Ecuaţia 10 este denumită **ecuaţia de bilanţ de material.**

Soluţiile ecuaţiei de bilanţ de material

Ecuaţia de bilanţ de mai sus este o ecuaţie cu derivate parţiale de ordinul

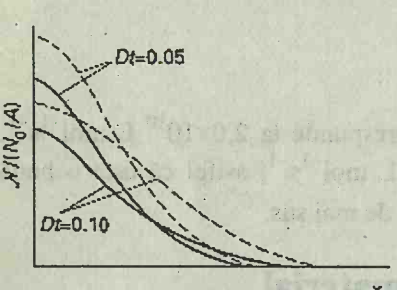


Fig. 27.4. Profiluri de concentraţie pentru un sistem cu reacţie şi difuzie (de exemplu o coloană cu soluţie), în care un reactant este iniţial într-un strat la $x = 0$. În absenţa reacţiei (liniile întrerupte) profilele de concentraţie sunt aceleaşi ca în Fig. 24.28. (S-au luat valori arbitrare pentru D şi k).

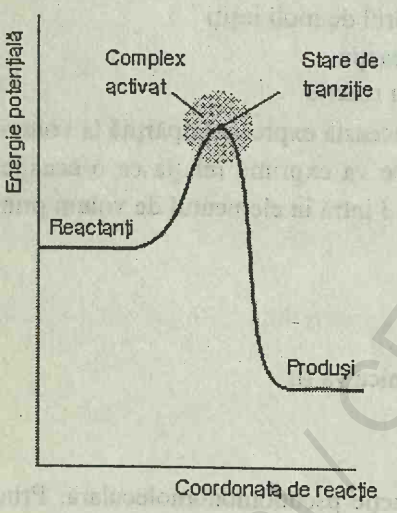


Fig. 27.5. Profilul unei reacţii. Axa orizontală este coordonata de reacţie, iar cea verticală este energia potenţială. Complexul activat este regiunea în jurul maximului de potenţial, iar starea de tranziţie corespunde chiar maximului.

2, care nu este uşor de rezolvat. O idee despre cum poate fi rezolvată poate reieşi considerând cazul special în care nu există mişcare convectivă (ca într-un vas de reacţie fără agitare):

$$\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[\mathrm{J}]}{\partial x^2} - k[\mathrm{J}] \tag{11}$$

Soluţia în absenţa reacţiei (adică pentru $k = 0$) este [J]; este uşor de arătat că soluţia expresiei (11) în prezenţa reacţiei ($k > 0$) este:

$$[\mathrm{J}]^* = k\int_0^t [\mathrm{J}]\mathrm{e}^{-kt}\mathrm{d}t + [\mathrm{J}]\mathrm{e}^{-kt} \tag{12}$$

Am întâlnit deja o soluţie a ecuaţiei difuziei în absenţa reacţiei: ecuaţia 24.43 reprezintă o soluţie pentru un sistem în care iniţial un strat de $n_0 N_A$ molecule sunt răspândite pe un plan de arie A:

$$[\mathrm{J}] = \frac{n_0\mathrm{e}^{-x^2/4Dt}}{A(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}}$$

Dacă se substituie această expresie în ec. 12 şi se evaluează integrala, se obţine concentraţia lui J în timp ce specia difuzează de la stratul iniţial şi desfăşoară reacţia în soluţie (Fig. 27.4).

Chiar din acest exemplu relativ simplu s-a ajuns la o ecuaţie dificilă pentru a fi calculată, care poate fi rezolvată analitic numai în câteva cazuri speciale. Proiectarea modernă a reactoarelor chimice şi cinetica biologică avansată utilizează acum metode numerice pentru a rezolva ecuaţia şi pot fi obţinute destul de uşor soluţii detaliate pentru modele reale. Unele din aplicaţiile interesante includ examinarea periodicităţii spaţiale a reacţiilor menţionate în §26.8.

TEORIA COMPLEXULUI ACTIVAT

Se va considera acum un calcul mai detaliat al constantelor de viteză, folosind conceptele termodinamicii statistice dezvoltate în capitolul 20. Abordarea se face prin **teoria complexului activat** (TCA), care are avantajul că nu mai introduce factorul steric P, ci apare automat o mărime corespunzând efectului steric. Teoria complexului activat este o încercare de a identifica parametrii principali ce influenţează constanta de viteză în termenii unui model al evenimentelor care se petrec în decursul reacţiei.

27.4. Coordonata de reacţie şi starea de tranziţie

Caracteristicile generale ale modului în care se schimbă energia potenţială a reactanţilor A şi B în decursul unei reacţii elementare dimoleculare sunt arătate în Fig. 27.5. Axa orizontală a diagramei reprezintă mersul reacţiei individuale (ciocnirea dimoleculară într-o reacţie în fază gazoasă) care este denumit **coordonata de reacţie**.

Iniţial sunt prezenţi numai reactanţii A şi B. Când se produce reacţia, A şi B se pun în contact, se distorsionează şi încep să schimbe sau să

îndepărteze atomi. Energia potenţială creşte până la un maxim, ansamblul de atomi care corespunde regiunii din jurul acestui maxim fiind denumit **complex activat**. După maxim, energia potenţială scade pe măsură ce atomii se rearanjează şi se ajunge la valoarea caracteristică a produşilor. La punctul culminant al curbei de energie potenţială ansamblul de atomi are un anumit grad de apropiere şi de distorsionare, această configuraţie fiind numită **stare de tranziţie** a reacţiei. Deşi unele molecule intrând în starea de tranziţie pot reveni la reactanţi, dacă ele trec peste această configuraţie, atunci se ajunge inevitabil la produşi.

Ca un exemplu, se consideră atacul chimic al unui atom de H asupra unei molecule de F_2. Pentru simplitate, se imaginează o apropiere de-a lungul legăturii F–F. La depărtare mare, energia potenţială este suma energiilor individuale pentru H şi F_2. Când sunt destul de aproape ca orbitalii să se suprapună, legătura F–F începe să se alungească şi începe să se formeze o legătură între H şi atomul de F cel mai apropiat. Atomul de H se apropie şi mai mult, legătura F–F se lungeşte, legătura H–F se scurtează şi se întăreşte, iar atomii intră în domeniul caracteristic complexului activat. Aici începe o fază în care complexul activat are energia potenţială maximă şi este stabilizat în starea de tranziţie. Se produce o compresie infinitezimală a legăturii H–F şi o alungire a legăturii F–F în timpul trecerii prin starea de tranziţie. Punctele în continuare de-a lungul coordonatei de reacţie reprezintă stări în care legătura F–F se rupe. Deplasarea de-a lungul coordonatei de reacţie de la stânga la dreapta reprezintă prin urmare desfăşurarea reacţiei H + F_2 prin configuraţiile descrise mai sus. Probabilitatea pentru moleculele în ciocnire să treacă sau nu dincolo de bariera de potenţial depinde de energia iniţială a moleculelor.

În cazul concret al reacţiei, atomii de H atacă chimic moleculele de F_2 din mai multe unghiuri şi deci specificarea coordonatei de reacţie devine o problemă mai subtilă. Prin urmare, se va privi coordonata de reacţie doar ca o indicaţie a distorsiunilor în moleculele reactante când se formează complexul activat, dacă se ajunge la starea de tranziţie şi când rezultă moleculele de produşi. La starea de tranziţie, deplasarea de-a lungul coordonatei de reacţie corespunde unei mişcări complicate cvasivibratorie colective a tuturor atomilor din complex. Ordinul de mărime estimat pentru timpul de existenţă al stării de tranziţie este acelaşi cu perioada de vibraţie a legăturilor care se rup şi se formează.

27.5. Ecuaţia Eyring

Teoria complexului activat descrie o reacţie între A şi B care se desfăşoară cu formarea unui complex activat $C^{\neq}$, care apoi se descompune printr-o reacţie monomoleculară în produşii P, cu o constantă de viteză $k^{\neq}$:

$$C^{\neq} \rightarrow P \qquad v = k^{\neq}[C]$$

Concentraţia complexului activat este probabil să fie proporţională cu concentraţia reactanţilor şi mai departe se va arăta că:

$$[C^{\neq}] = K^{\neq}[A][B]$$

unde $K^{\neq}$ este o constantă de proporţionalitate (cu dimensiunea 1/concentraţie). Rezultă că:

$$v = k_2[A][B] \qquad \text{unde } k_2 = k^{\neq}K^{\neq}$$

Scopul este de a calcula constanta de viteză monomoleculară $k^{\neq}$ şi constanta de proporţionalitate $K^{\neq}$.

Viteza de descompunere a complexului activat

Complexul activat poate forma produşi dacă trece prin starea de tranziţie. Dacă mişcarea sa cvasivibratorie de-a lungul coordonatei de reacţie are o frecvenţă ν, frecvenţa cu care ansamblul de atomi ce formează complexul trece prin starea de tranziţie este de asemenea ν. Este posibil totuşi ca nu toate oscilaţiile să aducă complexul în starea de tranziţie. Spre exemplu, efectul centrifugal al rotaţiilor ar putea aduce o contribuţie importantă la disocierea complexului, şi, în câteva cazuri, complexul ar putea fi rotit prea lent sau prea rapid dar pe o altă axă decât aceea a coordonatei de reacţie. De aceea se presupune că viteza de trecere a complexului prin starea de tranziţie este proporţională cu frecvenţa de vibraţie de-a lungul coordonatei de reacţie şi se scrie:

$$k' = \kappa\nu \tag{13}$$

unde κ este coeficientul de transmisie. În multe cazuri $\kappa \approx 1$.

Concentraţia complexului activat

Cel mai simplu procedeu de estimare a concentraţiei complexului activat este presupunerea că există un preechilibru între reactanţi şi complex[2], astfel că:

$$A + B \rightleftharpoons C^{\neq} \qquad K = \frac{(p_C/p^{\theta})}{(p_A/p^{\theta})(p_B/p^{\theta})} = \frac{p_C p^{\theta}}{p_A p_B}$$

Presiunile parţiale p_J pot fi exprimate în termeni de concentraţie, folosind $p_J = RT[J]$, ceea ce dă:

$$[C^{\neq}] = K \times \frac{RT}{p^{\theta}}[A][B]$$

din care rezultă:

---

[2] În ediţiile anterioare, a fost folosită o altă argumentare la această demonstraţie: este ştiut că nu se cunoaşte mai nimic despre popularea nivelelor de energie ale complexului activat. Deoarece nu se cunoaşte nimic, o abordare corectă a demonstraţiei este să se presupună că popularea nivelelor depinde de energia lor şi nu de identitatea nivelului (adică, dacă el aparţine lui A, B sau $C^{\neq}$). Această abordare "cel mai puţin prejudiciată" conduce la aceleaşi rezultate ca mai sus, dar are avantajul că evită presupunerea echilibrului între reactanţi şi complexul lor activat. Dezavantajul constă în faptul că metoda este mai puţin directă. Pentru detalii se poate consulta a doua ediţie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$K^{\neq} = \frac{RT}{p^{\theta}} \times K$$

Mai rămâne de calculat constanta de echilibru K.

În §20.7 s-a arătat cum se calculează constantele de echilibru din date structurale. Se poate utiliza ecuaţia 20.34, care în acest caz dă:

$$K = \frac{N_A q_C^{\theta}}{q_A^{\theta} q_B^{\theta}} \times e^{-\Delta E_0 / RT}$$

unde ΔE_0 reprezintă diferenţa de energie molară dintre nivelele de energie la 0 K ale lui $C^{\neq}$ şi ale lui A + B:

$$\Delta E_0 = E_0(C^{\neq}) - E_0(A) - E_0(B)$$

iar q_J^{θ} sunt funcţiile de partiţie molare standard, definite în §20.1. De notat că unităţile lui N_A şi q_J sunt aceleaşi, mol^{-1}, astfel că rezultă K fără dimensiuni.

În etapa finală a calculului se îndreaptă atenţia asupra funcţiei de partiţie a complexului activat. S-a presupus deja că o vibraţie a complexului activat $C^{\neq}$ de-a lungul coordonatei de reacţie se transformă în momentul stării de tranziţie. Funcţia de partiţie pentru această vibraţie este:

$$q = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

unde ν este frecvenţa sa (aceeaşi frecvenţă care determină $k^{\neq}$). Această frecvenţă este mult mai joasă decât pentru vibraţia unei molecule obişnuite a complexului (şi are deci o constantă de forţă foarte scăzută). Prin urmare, deoarece $h\nu/kT << 1$, se poate dezvolta în serie exponenţiala iar funcţia de partiţie devine:

$$q = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{kT} + \ldots\right)} \approx \frac{kT}{h\nu}$$

Prin urmare se poate scrie:

$$q_C = \frac{kT}{h\nu} \times \overline{q}_C$$

unde prin $\overline{q}$ s-a notat funcţia de partiţie pentru toate celelalte grade de mişcare ale complexului. Rezultă constanta $K^{\neq}$ în forma:

$$K^{\neq} = \frac{kT}{h\nu} \times \overline{K} \qquad (14a)$$

unde

$$\overline{K} = \frac{RT}{p^{\theta}} \times \frac{N_A \overline{q}_C^{\theta}}{q_A^{\theta} q_B^{\theta}} \times e^{-\Delta E_0 / RT} \qquad (14b)$$

Simbolul $\overline{K}$ reprezintă o constantă de echilibru din care s-a scos un grad de libertate de vibraţie al lui $C^{\neq}$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Constanta de viteză

În continuare se vor combina părţile calculului:

$$k_2 = k^{\neq} K^{\neq} = \kappa\nu \times \frac{kT}{h\nu} \times \overline{K}$$

rezultând **ecuaţia lui Eyring**:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \times \overline{K} \qquad (15)$$

Factorul $\overline{K}$ este dat de ec. 14 în termenii funcţiilor de partiţie ale lui A, B şi $C^{\neq}$, astfel că, în principiu, s-a obţinut o expresie pentru calculul constantei de viteză de ordinul 2 pentru o reacţie dimoleculară în funcţie de parametrii moleculari pentru reactanţi şi pentru complexul activat, şi de mărimea κ (care adeseori se ia egală cu 1).

Funcţiile de partiţie pentru reactanţi pot fi calculate în mod obişnuit destul de rapid, utilizând fie date spectroscopice despre nivelele lor de energie, fie expresii aproximative, ca acelea din tabelul 20.2. Dificultatea utilizării ecuaţiei Eyring constă în calcularea funcţiei de partiţie a complexului activat, pentru că $C^{\neq}$ nu poate fi în mod normal investigat spectroscopic şi în general, trebuie să se facă presupuneri despre mărimea, forma şi structura sa. În continuare, se va ilustra ce implică acest fapt pentru două cazuri simple.

Ciocnirea particulelor cu structură simplă

Ca un prim exemplu, se consideră cazul a două particule simple, A şi B, ciocnindu-se pentru a da complexul activat, care are forma unei molecule diatomice. Deoarece reactanţii J = A, B sunt "atomi" cu structura cea mai simplă, singurele contribuţii la funcţiile lor de partiţie sunt mişcările de translaţie:

$$q_J^{\theta} = \frac{V_m^{\theta}}{\Lambda_J^3}, \qquad \text{cu } \Lambda_J = \frac{h}{(2\pi m_J kT)^{\frac{1}{2}}}, \qquad V_m^{\theta} = \frac{RT}{p^{\theta}}$$

Complexul activat este un cluster diatomic de masă $m_C = m_A + m_B$ şi momentul de inerţie I. El are un singur mod vibraţional, acela care corespunde mişcării de-a lungul coordonatei de reacţie, şi prin urmare nu apare în $\overline{q}_C$. Rezultă că funcţia de partiţie molară a complexului activat este:

$$\overline{q}_C^{\theta} = \frac{2IkT}{\hbar^2} \times \frac{V_m^{\theta}}{\Lambda_C^3}$$

Momentul de inerţie al unei molecule diatomice cu lungimea legăturii r este μr^2, unde μ este masa efectivă (masa redusă). Expresia constantei de viteză va fi:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$k_2 = \kappa \times \frac{kT}{h} \times \frac{RT}{p^\theta} \times \frac{N_A \Lambda_A^3 \Lambda_B^3}{\Lambda_C^3 V_m^\theta} \times \frac{2IkT}{\hbar^2} \times e^{-\Delta E_0 / RT}$$

$$= \kappa \frac{kT}{h} \times N_A \left(\frac{\Lambda_A \Lambda_B}{\Lambda_C} \right)^3 \left(\frac{2IkT}{\hbar^2} \right) \times e^{-\Delta E_0 / RT}$$

$$= \kappa N_A \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \pi r^2 e^{-\Delta E_0 / RT}$$

În final, prin identificarea secţiunii de ciocnire reactive σ^* cu $\kappa\pi r^2$ se ajunge exact la aceeaşi expresie cu aceea obţinută prin teoria simplă a ciocnirilor (ec. 5).

Exemplul 27.3. *Estimarea factorului steric din ecuaţia Eyring*

Să se estimeze ordinul de mărime pentru factorul P pentru reacţia între două molecule neliniare.

Metoda. Este necesar să folosim ecuaţia Eyring de două ori, mai întâi pentru două molecule simple (fără structură complicată) şi apoi pentru două molecule cu structură internă (şi care pot avea mişcare de rotaţie şi de translaţie). Pentru estimarea ordinului de mărime, se presupune că toate funcţiile de partiţie de translaţie sunt aceleaşi. În acelaşi fel se presupune că toate funcţiile de partiţie de rotaţie şi toate funcţiile de vibraţie (q_r şi respectiv q_v) sunt identice. O moleculă neliniară N–atomică are trei moduri de translaţie, trei de rotaţie şi $3N$ - 6 de vibraţie.

Rezolvare. Pentru molecule în ciocnire care nu au moduri de mişcare interne,

$$q_A^\theta = q_B^\theta = \frac{V_m^\theta}{\Lambda^3} \qquad \overline{q}_C^\theta = q_r^2 \times \frac{V_m^\theta}{\Lambda^3}$$

Din ecuaţia 15:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \times \frac{RT}{p^\theta} \times \frac{N_A q_r^2 \Lambda^6}{\Lambda^3 V_m^\theta} \times e^{-\Delta E_0 / RT} = \kappa \frac{RT}{h} \times q_r^2 \Lambda^3 \times e^{-\Delta E_0 / RT}$$

Se trece apoi la structura internă. Funcţiile de partiţie vor fi:

$$q_A^\theta = q_r^3 q_v^{3N-6} \times \frac{V_m^\theta}{\Lambda^3}$$

$$q_B^\theta = q_r^3 q_v^{3N'-6} \times \frac{V_m^\theta}{\Lambda^3}$$

$$q_C^\theta = q_r^3 q_v^{3(N+N')-7} \times \frac{V_m^\theta}{\Lambda^3}$$

Menţionăm că a fost scăzut un mod de vibraţie, după cum cere ecuaţia lui Eyring. Urmează că:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \times \frac{RT}{p^\theta} \times \frac{N_A q_r^3 q_v^{3(N+N')-7} \Lambda^6}{q_r^6 q_v^{3(N+N')-12} \Lambda^3 V_m^\theta} \times e^{-\Delta E_0 / RT}$$

$$= \kappa \frac{RT}{h} \times \frac{q_v^5 \Lambda^3}{q_r^3} \times e^{-\Delta E_0 / RT}$$

Compararea celor două expresii prin identificarea lui k_2 dă:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

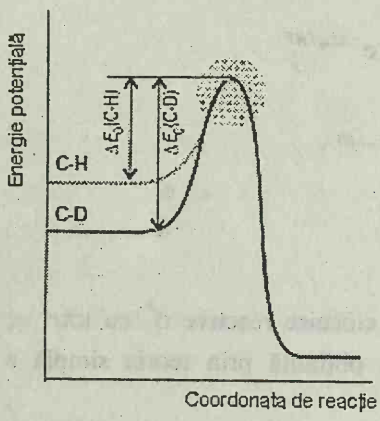


Fig. 27.6. Schimbări în profilul de reacţie când este deuterată legătura care suferă disocierea. Singura schimbare semnificativă se referă la energia de zero a reactanţilor, care este mai scăzută pentru C–D decât pentru C–H. Ca rezultat, energia de activare este mai mare pentru C–D decât pentru C–H.

$$P = \left(\frac{q_v}{q_r}\right)^5$$

Deoarece $q_v/q_r \approx 1/50$, rezultă $P \approx 3\times10^{-9}$.

Comentariu. Calculul sugerează că pentru reacţii cu energii similare de activare, constantele de viteză pentru reacţii între molecule complexe în fază gazoasă ar trebui să fie mult mai mici (reacţii mult mai lente) decât reacţiile între molecule simple.

Exerciţiul E27.3. Să se evalueze factorul steric pentru două molecule liniare care formează un complex activat neliniar. [$P = q_v/q_r \approx 1/50$]

Efectul izotopic în cinetică

Ca un al doilea exemplu, se consideră efectul deuterării într-o reacţie în care etapa determinantă de viteză este desfacerea legăturii C–H. Coordonata de reacţie corespunde alungirii legăturii C–H, iar profilul de energie potenţială este arătat în Fig. 27.6. Prin deuterare, schimbarea dominantă este reducerea energiei de zero a legăturii (deoarece atomul de deuteriu este mai greu). Profilul de reacţie nu este deplasat în jos în totalitate, deoarece vibraţia importantă a complexului activat are o constantă de forţă foarte mică, astfel că există o mică energie de zero, asociată cu coordonata de reacţie în care complexul se formează fie cu protonul, fie cu deuteriul.

Se presupune că efectul de deuterare afectează numai coordonata de reacţie, şi deci că funcţiile de partiţie pentru toate celelalte grade interne rămân neschimbate. Funcţiile de partiţie de translaţie se schimbă prin deuterare, dar masa restului moleculei rămâne atât de mare încât schimbarea este nesemnificativă. Valoarea ΔE_0 se schimbă conform expresiei:

$$\Delta E_0(\mathrm{C-D}) - \Delta E_0(\mathrm{C-H}) = N_A\{\tfrac{1}{2}\hbar\omega(\mathrm{C-D}) - \tfrac{1}{2}\hbar\omega(\mathrm{C-H})\}$$

$$= \tfrac{1}{2}N_A\hbar k_f^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{\mu_{CH}^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\mu_{CD}^{\frac{1}{2}}}\right)$$

unde k_f este constanta de forţă a legăturii şi μ - masa efectivă. Deoarece toate funcţiile de partiţie sunt identice (se face această presupunere), constantele de viteză pentru cele două specii ar trebui să fie în raportul:

$$\frac{k(\mathrm{C-D})}{k(\mathrm{C-H})} = e^{-\lambda} \qquad \text{unde } \lambda = \frac{\hbar k_f^{\frac{1}{2}}}{2kT}\left(\frac{1}{\mu_{CH}^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\mu_{CD}^{\frac{1}{2}}}\right) \tag{16}$$

De notat că $\lambda > 0$ deoarece $\mu_{CD} > \mu_{CH}$. Această ecuaţie prevede că la temperatura camerei disocierea legăturii C–H ar trebui să fie de 7 ori mai rapidă decât a legăturii C–D, toate celelalte condiţii fiind identice. Detaliile totuşi nu pot ascunde principala deosebire, că disocierea legăturii C–H are o energie de activare mai mare, pe baza energiei de zero mai mari.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Observarea experimentală a complexului activat

Până foarte recent nu au fost observaţii spectroscopice directe asupra complecşilor activaţi, pentru că ei au o durată de existenţă foarte mică şi adesea se formează numai pentru câteva picosecunde. Dezvoltarea laserilor cu impulsuri de câteva femtosecunde (1 fs = 10^{-15} s) şi aplicarea lor în chimie în forma **femtochimiei**, au făcut totuşi posibile unele observaţii asupra speciilor cu astfel de viaţă scurtă, care în multe privinţe se aseamănă cu un complex activat.

Într-un experiment reprezentativ se foloseşte un puls de femtosecunde pentru a excita o moleculă până la o stare disociativă, şi apoi, un al doilea puls de ordinul femtosecundelor este aplicat la o serie de intervale de timp după pulsul disociativ. Frecvenţa celui de-al doilea puls este stabilită astfel ca să se absoarbă unul din produşii de fragmentare liberă; absorbţia sa este o măsură a cantităţii de produs de disociere. De exemplu, când ICN este disociată de primul puls, ieşirea grupei CN din starea fotoactivă poate fi monitorizată prin urmărirea creşterii absorbţiei grupei libere CN (sau mai frecvent, fluorescenţa sa, indusă de laser). În acest fel s-a găsit că semnalul pentru CN rămâne zero până când s-au separat fragmentele la circa 600 pm, separarea efectuându-se în circa 205 fs.

Progresul care s-a făcut în studiul mecanismului intim al reacţiilor chimice poate fi ilustrat prin considerarea unei reacţii similare cu reacţia harpon introdusă în §27.1. Descompunerea perechii ionice Na^+X^-, unde X este halogen, a fost studiată prin excitarea ei cu un puls de câteva femtosecunde la o stare excitată care corespunde moleculei de NaX legată covalent. Al doilea impuls examinează sistemul la o frecvenţă de absorbţie fie egală cu a atomilor liberi de Na, fie la o frecvenţă la care atomul absoarbe când face parte din complex. Ultima frecvenţă depinde de distanţa Na–X, astfel că se obţine absorbţia (în practică o fluorescenţă indusă cu laser) de fiecare dată când vibraţia complexului îl readuce la acea distanţă.

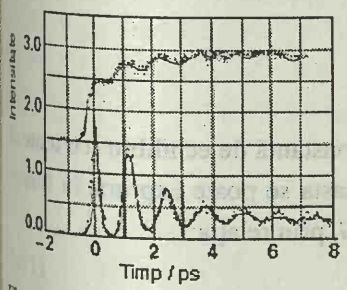


Fig. 27.7. Rezultate de spectroscopie de femtosecunde pentru reacţia în care se separă $NaI^{\neq}$ în Na + I. Curba de jos reprezintă absorbţia complexului, iar aceea de sus, a atomilor liberi de Na (A.H. Zewail, *Science* **242**, 1645 (1988)).

O serie de rezultate tipice pentru NaI sunt arătate în Fig. 27.7. Intensitatea de absorbţie a legăturii cu Na prezintă o serie de pulsuri care se repetă în circa 1ps, demonstrând că vibraţia complexului are aceeaşi perioadă. Scăderea în intensitate arată viteza cu care complexul se poate disocia când cei doi atomi oscilează unul faţă de altul. Complexul nu disociază la fiecare oscilaţie spre exterior, deoarece există o şansă ca atomul de iod să poată fi ancorat în continuare şi în acest caz el nu mai reuşeşte să scape. Absorbţia atomilor de Na liberi creşte într-o manieră oscilatorie, dovedind o periodicitate a vibraţiei complexului, ceea ce îi dă o şansă să se disocieze la fiecare picosecundă. Perioada exactă a oscilaţiei în NaI este 1,25 ps, corespunzând la un număr de undă de vibraţie de 27 cm^{-1} (reamintim că teoria complexului activat presupune că o astfel de vibraţie are o frecvenţă foarte scăzută). Complexul există în decursul a aproximativ 10 oscilaţii. În contrast, deşi frecvenţa de oscilaţie a NaBr este similară, complexul acesteia

practic nu mai există după o oscilaţie.

Similar, spectroscopia de femtosecunde a fost recent folosită pentru examinarea complexului activat implicat în reacţii dimoleculare. Astfel, s-a lucrat cu un fascicul molecular pentru a produce **o moleculă van der Waals**, în care cele două specii sunt legate slab împreună prin forţe intermoleculare. Un exemplu este molecula van der Waals de tipul IH···OCO între HI şi CO_2, unde interacţiunea se face prin legătura de hidrogen. Legătura HI poate fi disociată de un puls de o femtosecundă, atomul de H este îndreptat către atomul de O din molecula CO_2, formându-se HOCO. Molecula van der Waals este deci o sursă de specii care se aseamănă cu complexul activat al reacţiei:

$$H + CO_2 \rightarrow [HOCO]^{\neq} \rightarrow HO + CO$$

Pulsul sondei este preluat de radicalul OH care permite ca evoluţia speciei $[HOCO]^{\neq}$ să fie studiată în timp real.

27.6. Aspecte termodinamice

Versiunea statistică a teoriei complexului activat a intrat repede în dificultate, deoarece foarte rar se ştie ceva despre structura complexului activat. Totuşi, conceptele pe care le introduce, în principal acela al echilibrului între reactanţi şi complexul activat, au motivat o abordare empirică mai generală, în care procesul de activare este exprimat în termenii funcţiilor termodinamice.

Parametrii de activare

Dacă se acceptă că simbolul $\overline{K}$ este o constantă de echilibru (cu toate că s-a scăzut un mod de vibraţie al lui $C^{\neq}$), aceasta se poate exprima în funcţie de **energia Gibbs (molară) de activare**, $\Delta^{\neq}G$, prin relaţia:

$$\Delta^{\neq}G = -RT \ln \overline{K} \tag{17a}$$

Constanta de viteză de reacţie devine:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \times \frac{RT}{p^{\theta}} e^{-\Delta^{\neq}G/RT} \tag{17b}$$

Deoarece $G = H - TS$, energia Gibbs de activare se poate separa într-un termen cu **entropie de activare** $\Delta^{\neq}S$ şi altul cu **entalpie de activare** $\Delta^{\neq}H$:

$$\Delta^{\neq}G = \Delta^{\neq}H - T\Delta^{\neq}S \tag{18}$$

Energiile libere Gibbs, entalpiile şi entropiile de activare sunt des folosite pentru a prezenta vitezele de reacţie experimentale, în special pentru reacţii organice în soluţie. Se lucrează cu aceste mărimi când sunt cercetate corelaţiile dintre constantele de echilibru şi vitezele de reacţie, utilizând **analiza de corelare**, în care se reprezintă grafic $\ln K$ (egal cu $-\Delta_r G^{\theta}/RT$) în funcţie de $\ln k$ (proporţional cu $-\Delta^{\neq}G/RT$). În numeroase cazuri corelaţia este liniară, având semnificaţia că reacţia devine mai favorabilă termodinamic şi constanta sa de viteză creşte (Fig. 27.8). Această corelaţie liniară stă la

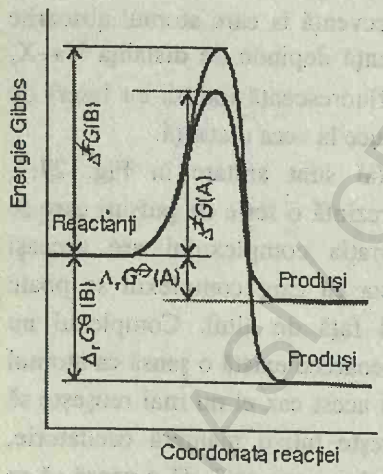


Fig. 27.8. Pentru o serie corelată de reacţii, când mărimea energiei Gibbs de reacţie standard creşte (de la A la B), bariera de energie scade. Corelaţia aproximativă între $\Delta^{\neq}G$ şi $\Delta_r G^{\theta}$ reprezintă originea relaţiilor liniare de energie liberă.

originea denumirii care se mai dă analizei de corelare, şi anume **relaţie liniară de energie liberă** (LFER, vezi capitolul *Bibliografie suplimentară*).

Dacă se introduce ec. 18 în ec. 17b şi κ este înglobat în termenul entropic, se obţine:

$$k_2 = Be^{\Delta^{\neq}S/R}e^{-\Delta^{\neq}H/RT}, \qquad \text{unde } B = \frac{kT}{h} \times \frac{RT}{p^{\theta}} \tag{19}$$

Această ecuaţie poate fi exprimată în formă Arrhenius, utilizând definiţia lui E_a din ec. 25.13a. Rezultă:

$$\Delta^{\neq}H = E_a - 2RT \tag{20a}$$

pentru o reacţie dimoleculară în fază gazoasă, iar pentru o reacţie în soluţie (şi pentru o reacţie monomoleculară în fază lichidă):

$$\Delta^{\neq}H = E_a - RT \tag{20b}$$

Din ec. 20 rezultă pentru k_2 că poate fi scris în formă Arrhenius $k_2 = Ae^{-Ea/RT}$, dacă se scrie (pentru o reacţie dimoleculară în fază gazoasă):

$$A = e^2 B \times e^{\Delta^{\neq}S/RT} \tag{21}$$

Deci, pentru calculul entropiei de activare din factorul preexponenţial la o reacţie dimoleculară în fază gazoasă, se foloseşte:

$$\Delta^{\neq}S = R\left(\ln\frac{A}{B} - 2\right) \tag{22}$$

Exemplul 27.4. *Calculul parametrilor de activare*

Să se calculeze entropia, entalpia şi energia Gibbs de activare a hidrogenării etenei (reacţie de ordinul doi) la 355°C, utilizând datele din tabelul 27.1.

Metoda. Entalpia de activare se obţine din energia de activare cu ajutorul ec. 20a. Entropia de activare poate fi obţinută din ec. 22; forma practică a acesteia este:

$$\frac{A}{B} = \frac{(5{,}7723\times10^{-10})\times(A/\text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1})}{(T/\text{K})^2}$$

După aceea, cei doi parametri se combină rezultând energia liberă Gibbs (ec. 18).

Rezolvare. Deoarece E_a = 180 kJ mol^{-1}, din ec. 20a:

$\Delta^{\neq}H = E_a - 2RT$ = (180 – 2×5,2) kJ mol^{-1} = +170 kJ mol^{-1}.

Din tabel, $A = 1{,}24\times10^6$ L mol^{-1} s^{-1}; deci

$$\Delta^{\neq}S = (8{,}3145\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})\times\left\{\ln\left(\frac{(5{,}7723\times10^{-10})\times(1{,}24\times10^6)}{(628)^2}\right)-2\right\}$$

$$= -184\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$$

În final, din ec. 18 rezultă,

$$\Delta^{\neq}G = \Delta^{\neq}H - T\Delta^{\neq}S = +286\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Comentariu. De remarcat valoarea foarte negativă a entropiei de activare. Valoarea lui A în exemplul 27.1, calculată prin teoria simplă a ciocnirilor, corespunde la o valoare mult mai puţin negativă (–73 J K^{-1}mol^{-1}).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exerciţiul E27.4. Să se repete calculul pentru reacţia $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$ la 298 K.
[$-2{,}5$ kJ mol^{-1}, -58 J K^{-1}mol^{-1}, $+15$ kJ mol^{-1}]

După consideraţiile de mai sus, se poate face o comparaţie cu expresia vitezei de reacţie obţinută prin teoria ciocnirilor. În această teorie, factorul preexponenţial A este determinat de frecvenţa ciocnirilor în gaz. Dar, fenomenul de ciocnire corespunde unei scăderi de entropie (deoarece vin împreună două molecule şi deci se reduce dezordinea în gaz). Deci, valoarea negativă a lui $\Delta^{\neq}S$ reflectă prezenţa ciocnirilor. Mai mult, ciocnirile cu orientări relativ bine definite corespund la o reducere chiar mai mare a entropiei decât ar fi adus-o ciocnirile în general, deci entropia de activare ar trebui să fie atunci mai negativă. Această scădere a entropiei micşorează valoarea lui A, lucru luat în considerare în teoria ciocnirilor de factorul steric P.

Reacţii între ioni

Versiunea termodinamică a teoriei complexului activat o face relativ uşor de aplicat pentru discutarea reacţiilor în soluţie. Teoria statistică este foarte complicat de aplicat, deoarece solventul joacă un rol important în complexul activat. În abordarea termodinamică se combină legea de viteză:

$$\frac{\mathrm{d}[P]}{\mathrm{d}t} = k^{\neq}[\mathrm{C}^{\neq}]$$

cu expresia constantei de echilibru termodinamic:

$$K = \frac{a_{\mathrm{C}}}{a_{\mathrm{A}}a_{\mathrm{B}}} = K_{\gamma} \times \frac{[\mathrm{C}^{\neq}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

unde K_{γ} este raportul coeficienţilor de activitate,

$$K_{\gamma} = \frac{\gamma_{\mathrm{C}}}{\gamma_{\mathrm{A}}\gamma_{\mathrm{B}}}$$

Rezultă legea de viteză în forma:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{A}][\mathrm{B}], \qquad \text{unde } k_2 = \frac{k^{\neq}K}{K_{\gamma}}$$

Dacă $k_2{}^0$ reprezintă constanta de viteză când toţi coeficienţii de activitate sunt egali cu 1 (adică $k_2{}^0 = k^{\neq}K$), atunci:

$$k_2 = \frac{k_2^0}{K_{\gamma}} \tag{23}$$

La concentraţii scăzute, coeficienţii de activitate pot fi exprimaţi în funcţie de tăria ionică a soluţiei, I, utilizând legea limită a lui Debye-Hückel (§10.2, în particular ec. 10.6) în forma:

$$\log \gamma_{\mathrm{J}} = -Az_{\mathrm{J}}{}^2 I^{1/2}$$

(prin I se înţelege $I/m^{\ominus}$). Atunci:

BCU IAŞI / CENTRALA DE CERCETARE

$$\log k_2 = \log k_2^0 - A\{z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2\}I^{1/2}$$
$$= \log k_2^0 + 2Az_Az_BI^{1/2} \quad (24)$$

(Sarcinile electrice ale ionilor A şi B sunt z_A şi z_B, astfel că sarcina complexului activat se presupune că este $z_A + z_B$; sarcinile z_J sunt pozitive pentru cationi şi negative pentru anioni).

Ecuaţia 24 exprimă **efectul salin cinetic**, adică variaţia constantei de viteză a unei reacţii între ioni în funcţie de tăria ionică a soluţiei (Fig. 27.9). Dacă ionii reactanţi au acelaşi semn (ca în reacţii dintre cationi sau dintre anioni), atunci creşterea tăriei ionice prin adăugarea unor ioni inerţi creşte constanta de viteză. Formarea unui complex ionic unic, cu sarcină foarte mare din doi ioni cu sarcina mai mică este favorizată de o tărie ionică înaltă, deoarece noul ion are a atmosferă ionică densă şi interacţionează cu ea mai puternic. Invers, ionii cu sarcini de semn contrar vor reacţiona mai lent în soluţii cu tărie ionică ridicată. În acest caz, sarcinile se anulează şi complexul are o interacţiune mai puţin favorabilă cu atmosfera lui decât ionii separaţi.

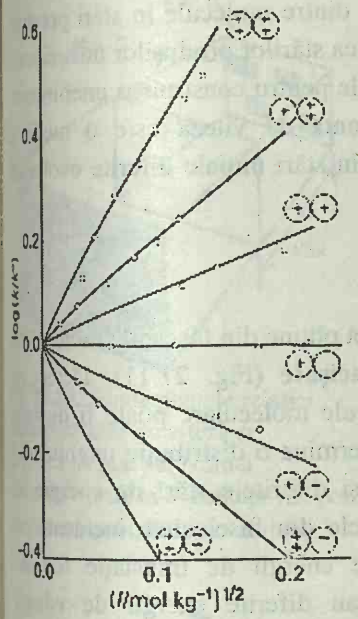


Fig. 27.9. Teste experimentale ale efectului salin pentru reacţii în soluţii apoase la 298 K. Tipurile de ioni sunt arătate ca sfere, iar pantele dreptelor sunt acelea date de legea limită Debye - Hückel şi ec. 24.

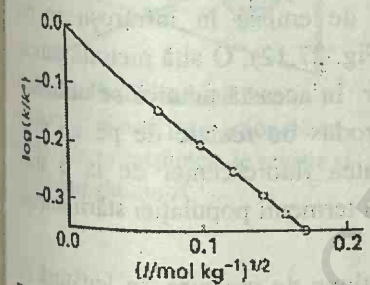


Fig. 27.10. Dependenţa experimentală a vitezei de reacţie de tăria ionică pentru o reacţie de hidroliză; panta dă informaţii despre tipurile de sarcini implicate în complexul activat în etapa determinantă de viteză. Vezi exemplul 27.5.

Exemplul 27.5. *Analiza unui efect salin cinetic*

Constanta de viteză pentru hidroliza bazică a $[CoBr(NH_3)_5]^{2+}$ variază cu tăria ionică, cònform tabelului de mai jos. Ce se poate deduce despre sarcina complexului activat în etapa determinantă de viteză ?

I/(mol kg^{-1})	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
k/k^0	0,718	0,631	0,562	0,515	0,475	0,447

Metoda. Conform ec. 24 este nevoie să se traseze graficul $\log(k/k^0)$ funcţie de $I^{1/2}$, care are panta $1{,}02z_Az_B$, din care se pot deduce sarcinile ionilor implicaţi în formarea complexului activat.

Rezolvare. Se formează următorul tabel:

I/(mol kg^{-1})	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
$I^{1/2}$/(mol kg^{-1})$^{1/2}$	0,071	0,100	0,122	0,141	0,158	0,173
$\log(k/k^0)$	−0,14	−0,20	−0,25	−0,29	−0,32	−0,35

Punctele respective sunt reprezentate în Fig. 27.10. Panta dreptei (calculată prin metoda celor mai mici pătrate) este −2,1, indicând un produs $z_Az_B = -2$. Deoarece $z_A = -1$ pentru ionul OH^-, dacă acest ion este implicat în formarea complexului activat, atunci sarcina celui de-al doilea ion este +2. Acest lucru sugerează că ionul pentaaminobromo cobaltic (III) participă la formarea complexului activat.

Exerciţiul E27.5. Un ion cu valenţa +1 este implicat în formarea complexului activat al unei reacţii. Să se deducă sarcina celuilalt ion din următoarele date:

I/(mol kg^{-1})	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
k/k^0	0,98	0,97	0,97	0,96	0,96	0,95

[−1]

DINAMICA CIOCNIRILOR MOLECULARE

Ajungem acum la cel de-al treilea şi cel mai detaliat nivel al studiului

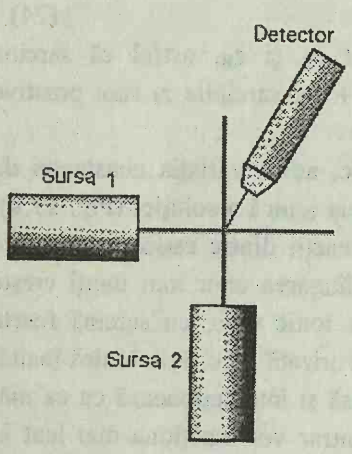


Fig. 27.11. Într-un experiment cu fascicule încrucişate, moleculele în stări selectate, generate în două surse separate se orientează perpendicular una pe cealaltă. Detectorul sesizează moleculele (care pot fi produşi de reacţie) împrăştiate într-o direcţie aleasă.

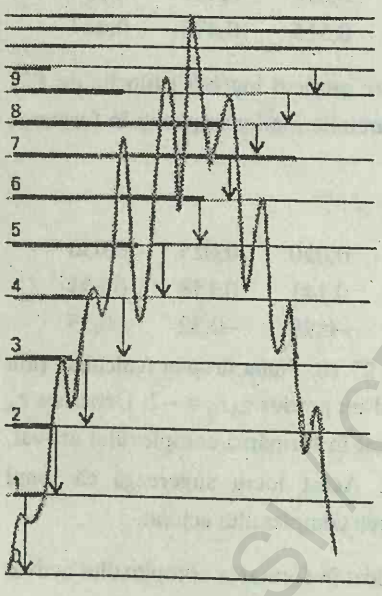


Fig. 27.12. Chemiluminiscenţa în infraroşu a CO produs în reacţia O + CS → CO + S, apare datorită populaţiei de neechilibru a stărilor vibraţionale ale CO şi relaxării radiative către echilibru.

nostru privind factorii ce guvernează vitezele de reacţie. Fasciculele moleculare ne permit să studiem ciocnirile dintre molecule în stări prescrise anterior, şi pot fi utilizate pentru determinarea stărilor produşilor unei ciocniri reactive. Informaţii de acest tip sunt esenţiale pentru construirea unei imagini complete asupra reacţiei, deoarece constanta de viteză este o medie a evenimentelor în care reactanţii ce se află în stări iniţiale diferite evoluează spre produşi în starea lor finală.

27.7. Ciocniri reactive

Informaţii experimentale detaliate se pot obţine din fascicule moleculare, în special cu **fascicule moleculare încrucişate** (Fig. 27.11). Detectorul pentru produşii din ciocnirea a două fascicule moleculare poate fi deplasat sub diferite unghiuri, astfel că se poate determina o distribuţie unghiulară a produşilor. Detectorul mai poate distinge şi diferitele stări de energie ale produşilor. Prin urmare, deoarece moleculele din fasciculele incidente pot avea diferite energii (de exemplu diferite energii de translaţie folosind sectoare rotative şi ajutaje supersonice sau diferite energii de vibraţie utilizând excitare selectivă cu laseri) şi diferite orientări (utilizând câmpuri electrice), este posibil studiul dependenţei numărului de ciocniri eficace în funcţie de aceste variabile, precum şi studiul modului cum afectează aceste variabile proprietăţile produşilor de reacţie.

Chemiluminiscenţa în infraroşu este o metodă pentru examinarea distribuţiei energiei moleculelor produse de reacţie, în care moleculele excitate vibraţional emit radiaţii infraroşii când se întorc pe stările lor fundamentale. Din intensităţile spectrului de emisie în infraroşu se pot determina populaţiile stărilor vibraţionale (Fig. 27.12). O altă metodă care se foloseşte este **fluorescenţa indusă cu laser.** În această tehnică se utilizează un laser pentru a excita o moleculă de produs de reacţie de pe un nivel specific de rotaţie - vibraţie, iar intensitatea fluorescenţei de la o stare superioară este monitorizată şi interpretată în termenii populaţiei stării iniţiale de vibraţie-rotaţie.

În §27.1 s-a introdus conceptul de secţiune de ciocnire, în legătură cu teoria ciocnirilor. Studiile prin fascicule moleculare furnizează o versiune mai sofisticată a secţiunii de ciocnire, pentru că ele se referă la secţiunea "stare la stare" $\sigma_{nn'}(v)$. Această mărime, care depinde de viteza v de apropiere a particulelor, reprezintă aria eficace prezentată de o specie celeilalte, pentru dispersia de la o stare n la o stare n'. **Constanta de viteză "stare la stare"** $k_{nn'}$ se obţine prin medierea produsului dintre viteza şi secţiunea "stare la stare" pentru o distribuţie Maxwell a vitezelor (§1.3), la temperatura de interes:

$$k_{nn'}(T) = \langle v\sigma_{nn'}(v)\rangle_T \qquad (25)$$

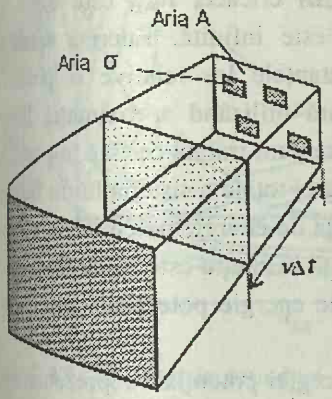


Fig. 27.13. Fundamentele relaţiei dintre constanta de viteză şi secţiunea de reacţie. Numai moleculele până la o distanţă $v\Delta t$ pot atinge zona ţintă, în intervalul de timp Δt.

JUSTIFICARE

Se consideră un fascicul molecular incident pe un perete de arie A (Fig. 27.13). Într-un interval Δt, numărul de molecule care ajung la perete este numărul dat din regiunea de grosime $v\Delta t$ şi deci de volum $vA\Delta t$. Acest număr este $\mathcal{N}vA\Delta t$ unde $\mathcal{N}$ este numărul de particule din unitatea de volum. Proporţia din aceste molecule care îşi schimbă starea energetică este raportul dintre aria secţiunii "stare la stare" şi aria peretelui (Fig. 27.14), raport egal cu σ/A. Prin urmare, numărul de molecule produse de reacţie în unitatea de timp este:

$$\frac{(\mathcal{N}vA\Delta t)\times\left(\frac{\sigma}{A}\right)}{\Delta t}=\mathcal{N}v\sigma$$

mediat pe toate vitezele. Punând această viteză de producere egală cu $k\mathcal{N}$, se obţine ec. 25.

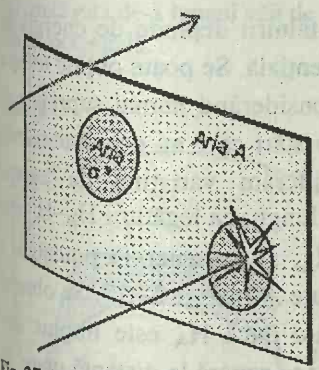


Fig. 27.14. Probabilitatea desfăşurării reacţiei este proporţională cu raportul dintre secţiunea de reacţie şi aria dreptunghiului A.

Constanta de viteză pentru reacţia propriu-zisă reprezintă suma constantelor de viteză "stare la stare" peste toate stările finale (deoarece o reacţie este eficientă ori de câte ori se atinge starea finală a produşilor) şi peste o sumă a stărilor iniţiale ponderată cu factorul Boltzmann (deoarece reactanţii sunt prezenţi iniţial cu o distribuţie caracteristică a populaţiei, la o anumită temperatură T):

$$k_2=\sum_{n,n'}k_{nn'}(T)f_n(T) \qquad (26)$$

unde $f_n(T)$ este factorul Boltzmann la temperatura T.

Rezultă că, dacă se pot determina sau calcula secţiunile "stare la stare" pe un domeniu larg de viteze de apropiere între molecule şi stările iniţială şi finală, atunci se va realiza un mod de calcul al constantei de viteză de reacţie.

27.8. Suprafeţe de energie potenţială

Unul din cele mai importante concepte pentru discutarea rezultatelor cu fascicule moleculare şi calculul secţiunii de ciocnire "stare la stare" este **suprafaţa de energie potenţială** a reacţiei. Aceasta reprezintă energia potenţială în funcţie de poziţiile relative ale tuturor atomilor care iau parte la reacţie. De exemplu, pentru o ciocnire între un atom H şi o moleculă H_2, suprafaţa de energie potenţială este reprezentarea grafică a energiei potenţiale pentru toate poziţiile relative ale celor trei nuclee de hidrogen. Calcule detaliate arată că apropierea unui atom de-a lungul axei H–H necesită energie mai puţină pentru reacţie decât altă poziţie, astfel că iniţial se limitează discuţia la o apropiere coliniară. Pentru a defini separarea nucleară sunt necesari doi parametri: unul este distanţa R_{AB} dintre H_A şi H_B, iar celălalt este distanţa R_{BC} între H_B şi H_C.

La începutul ciocnirii, R_{AB} este infinită şi R_{BC} reprezintă lungimea de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

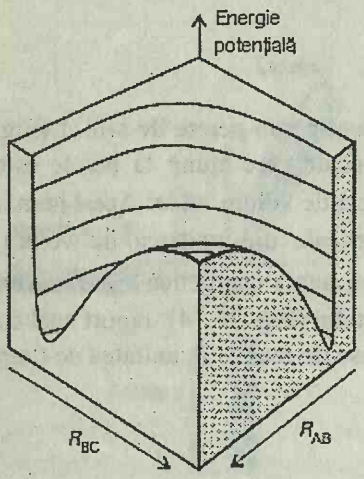


Fig. 27.15. Suprafaţa de energie potenţială pentru reacţia $H + H_2$ când atomii sunt constrânşi să fie coliniari.

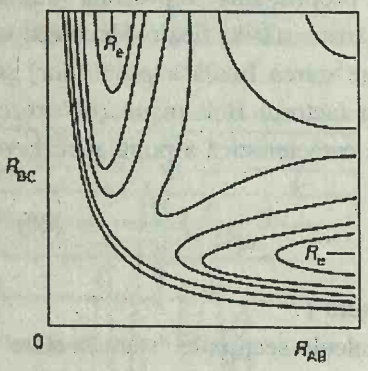


Fig. 27.16. Diagrama având curbe de energie potenţială egală (asemănătoare curbelor de nivel) corespunzând suprafeţei din Fig. 27.15. Punctele R_e marchează lungimea de echilibru a legăturilor moleculei de H_2 (se referă la situaţia când al treilea atom se găseşte la distanţa infinit).

echilibru a legăturii H_2. La sfârşitul ciocnirii eficace, R_{AB} este egală cu lungimea de echilibru a legăturii şi R_{BC} este infinită. Energia totală a sistemului celor trei atomi depinde de distanţele lor relative şi poate fi evaluată prin calcule de structură moleculară utilizând aproximaţia Born-Oppenheimer, în care poziţiile tuturor atomilor sunt tratate ca fixe în poziţiile lor instantanee. Reprezentarea grafică a energiei totale a sistemului în funcţie de fiecare valoare a lui R_{AB} şi R_{BC} dă suprafaţa de energie potenţială a acestei reacţii coliniare (Fig. 27.15). Această suprafaţă în spaţiu este în mod obişnuit trasată în plan ca o diagramă având curbe de energie potenţială egală (Fig. 27.16.).

Când R_{AB} este foarte mare, variaţiile energiei potenţiale reprezentate de suprafaţă dacă variază R_{BC}, sunt acelea ale unei molecule izolate de H_2 atunci când lungimea legăturii este modificată. O secţiune prin suprafaţă la $R_{AB} = \infty$, de exemplu, este aceeaşi ca şi curba de energie potenţială moleculară a unei molecule izolate H_2 desenată în Fig. 14.3. La marginea diagramei, unde R_{BC} este foarte mare, o secţiune prin suprafaţă reprezintă curba de energie potenţială a unei molecule izolate H_AH_B.

Calea reală urmată de atomi în cursul întâlnirii depinde de energia lor totală, respectiv suma energiilor cinetică şi potenţială. Se poate obţine totuşi o idee iniţială despre calea urmată de sistem considerând numai suprafaţa de energie potenţială şi cercetând succesiunea de stări care au cea mai scăzută energie potenţială. Spre exemplu să considerăm variaţiile de energie potenţială dacă H_A se apropie de H_BH_C. Dacă lungimea legăturii H_B–H_C este constantă în timpul apropierii iniţiale a lui H_A, atunci energia potenţială a ansamblului H_3 ar creşte de-a lungul căii marcate A în Fig. 27.17. Se observă că energia potenţială creşte la o valoare mare dacă H_A este împins spre moleculă şi apoi scade brusc dacă H_C se rupe şi se separă la distanţă mare. Se poate imagina o altă cale de reacţie (B), în care lungimea legăturii H_B–H_C creşte dacă H_A este încă departe. Este clar că ambele căi, altfel accesibile dacă moleculele au suficientă energie, aduc cei trei atomi în regiunea cu cea mai înaltă energie potenţială.

Calea celei mai mici energii potenţiale este aceea marcată C. Ea corespunde lui R_{BC}, alungindu-se pe măsură ce H_A se apropie şi începe să formeze o legătură cu H_B. Legătura H_B–H_C se relaxează la solicitarea atomului nou venit şi, deşi energia potenţială creşte, ea urcă numai până în regiunea de "şa" a suprafeţei, în **punctul de şa** marcat cu $C^{\neq}$. Întâlnirea la energia potenţială cea mai joasă este aceea în care atomii urmează ruta C pe fundul văii, urcă în punctul de şa şi coboară tot pe fundul celeilalte văi, astfel că H_C se retrage, iar noua legătură H_A–H_B ajunge la lungimea sa de echilibru. Această cale este coordonata de reacţie pe care am întâlnit-o în §27.4.

Se poate apela acum la teoria complexului activat a vitezelor de reacţie. Starea de tranziţie poate fi identificată în termenii traiectoriilor pe suprafaţa de potenţial cu o geometrie critică în care fiecare traiectorie care trece prin ea, duce la reacţie (Fig. 27.18).

BCU IAŞI CENTRUL DE CARTE

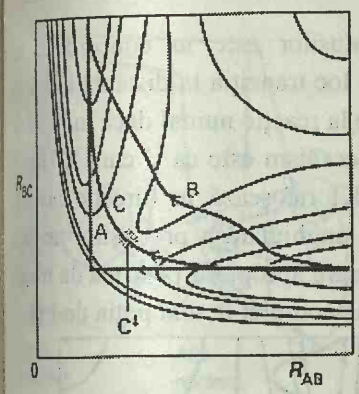


Fig. 27.17. Diferite traiectorii de-a lungul suprafeţei de energie potenţială prezentată de Fig. 27.16. Calea A corespunde unei rute în care R_{BC} este menţinută constantă când se apropie H_A; calea B corespunde unei rute în care R_{BC} se alungeşte în timpul apropierii lui H_A; calea C reprezintă ruta de-a lungul văii de energie potenţială.

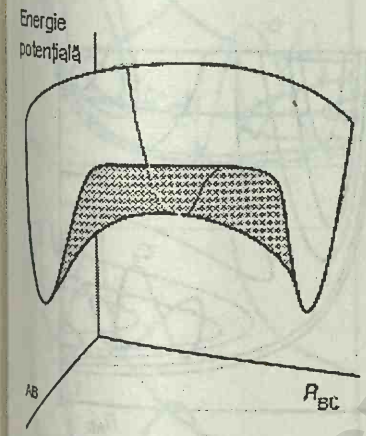


Fig. 27.18. Starea de tranziţie reprezintă un set de configuraţii (marcate aici prin linia de-a lungul punctului "şa") prin care trebuie să treacă traiectoriile reactive.

27.9. Unele rezultate din experimente şi calcule

În această secţiune se va vedea cum se răspunde la problemele ce apar şi că studiul ciocnirilor şi calculul suprafeţei de energie potenţială ne dau o imagine mai detaliată asupra cursului reacţiei.

Tipul de problemă cercetată prin studii de fascicule moleculare poate fi introdus considerând modul în care moleculele se deplasează pe suprafeţe de energie potenţială când ele mai posedă şi energie cinetică. Pentru a reuşi să treacă de la reactanţi la produşi, moleculele implicate trebuie să posede suficientă energie cinetică pentru a urca punctul "şa" al suprafeţei. Prin urmare, forma suprafeţei poate fi examinată experimental prin schimbarea vitezei relative de apropiere (selectând viteza fasciculului molecular) şi a gradului de excitare vibraţională. În tot acest timp se observă dacă apare reacţia şi dacă produşii se elimină într-o stare excitată vibraţional (Fig. 27.19). De exemplu, o întrebare la care se poate răspunde este dacă este mai bine să se ciocnească reactanţii cu o energie cinetică de translaţie mare, sau să apropie într-o stare vibraţională înalt excitată. Astfel, traiectoria C_2^* din Fig. 27.19b, unde molecula H_BH_C este iniţial excitată vibraţional, ar fi mai eficientă în producerea reacţiei decât traiectoria C_1^* din Fig. 27.19a, în care energia totală este aceeaşi, dar are o energie cinetică de translaţie mare? Se vor da mai departe unele răspunsuri la astfel de întrebări.

Direcţia de atac şi de separare

Figura 27.20 prezintă rezultatele calculului de energie potenţială dacă un atom de H se apropie de molecula H_2 sub diferite unghiuri, legăturii H_2 fiindu-i permis să se relaxeze în fiecare caz la lungimea optimă. Bariera de potenţial este cea mai mică pentru un atac coliniar, cum s-a presupus anterior (dar suntem siguri că şi alte direcţii de atac sunt posibile şi contribuie la viteza globală). În contrast, Fig. 27.21 ilustrează variaţia de energie potenţială care apare dacă un atom de Cl se apropie de molecula HI. Cea mai scăzută barieră apare pentru apropierea printr-un con având unghiul dintre generatoare şi înălţime de 30^0, înconjurând atomul de H. Este de notat concordanţa acestui rezultat cu calculul factorului steric prin teoria ciocnirilor; nu toate ciocnirile sunt eficiente, deoarece nu toate moleculele se apropie printr-un con reactiv.

În cazul unei ciocniri plastice, astfel că după ciocnire reactanţii rămân şi orbitează unul în jurul altuia, atunci este de aşteptat ca produşii de reacţie să se împrăştie în direcţii diferite deoarece se pierde toată memoria direcţiei de apropiere. Deoarece o rotaţie durează circa 1 ps, dacă ciocnirea se termină într-un timp mai scurt decât acest interval, complexul nu va mai avea timp să efectueze rotaţia şi produşii vor fi eliminaţi într-o anumită direcţie. În cazul ciocnirii dintre K şi I_2, de exemplu, cei mai mulţi produşi sunt eliminaţi în

sensul direct[3]. Această distribuţie a produşilor este în concordanţă cu mecanismul "harpon" (§27.1), deoarece are loc tranziţia la distanţă lungă. În contrast, ciocnirea dintre K şi CH_3I conduce la reacţie numai dacă moleculele se apropie foarte mult una de alta. Acest mecanism este ca şi cum K izbeşte un perete dur de cărămidă, iar produsul KI ricoşează în direcţie inversă. Detectarea acestei anizotropii în distribuţia unghiulară a produşilor ne dă o indicaţie asupra distanţei şi orientărilor necesare apropierii pentru a da reacţie şi ne demonstrează că evenimentul se termină complet în mai puţin de 1 ps.

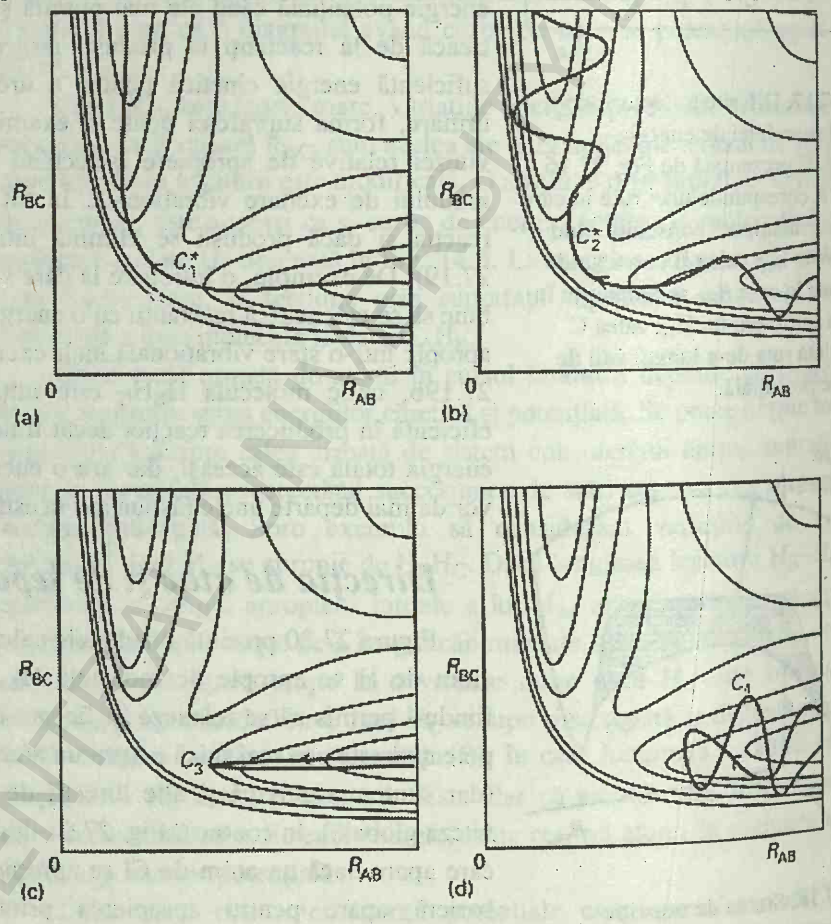


Fig. 27.19. Întâlniri reuşite (*) şi nereuşite în producerea reacţiei. (a) C_1^* corespunde căii de-a lungul văii, (b) C_2^* corespunde unei apropieri a lui A la molecula BC în vibraţie, şi formării unei molecule AB în vibraţie, când C se deplasează; (c) C_3 corespunde cazului când A se apropie de o moleculă BC nevibratorie, dar cu o energie cinetică de translaţie insuficientă; (d) C_4 corespunde lui A apropiindu-se de o moleculă BC vibratoare, dar energia şi faza vibraţiei sunt insuficiente pentru a produce reacţia.

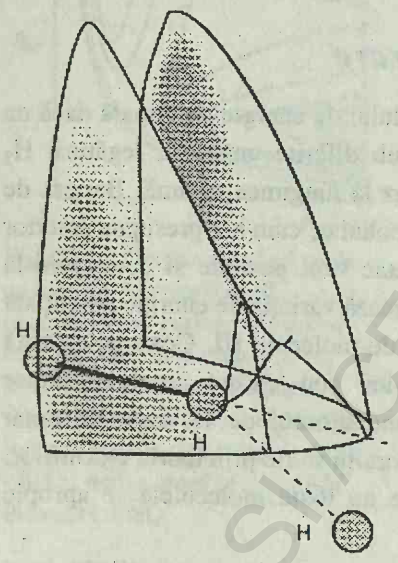


Fig. 27.20. O indicaţie asupra anizotropiei schimbărilor de energie potenţială când H se apropie de H_2 sub diferite unghiuri de atac. Atacul coliniar are cea mai scăzută barieră de potenţial pentru reacţie. Suprafaţa indică profilul de energie potenţială de-a lungul coordonatei de reacţie pentru fiecare configuraţie (sunt indicate două secţiuni prin suprafaţă).

Suprafeţe de energie atractive şi repulsive

Unele reacţii sunt foarte sensibile la faptul că energia a fost înglobată în forma vibraţională sau s-a păstrat în forma energiei cinetice de translaţie a moleculelor ciocnite. De exemplu, dacă sunt aduse împreună două molecule

[3] Există aici o subtilitate. În cercetările cu fascicule moleculare, afirmaţiile se referă în mod normal la direcţia de deplasare a centrului de masă al sistemului. Originea coordonatelor este centrul de masă al reactanţilor în ciocnire, iar ciocnirea are loc când moleculele se găsesc la origine. Modul în care se aleg coordonatele centrului de masă şi evenimentele care se petrec, implică prea multe detalii, dar se reaminteşte că "direct" şi "invers" au înţelesuri neconvenţionale. Detalii suplimentare sunt prezentate în lucrările din capitolul *Bibliografie suplimentară*.

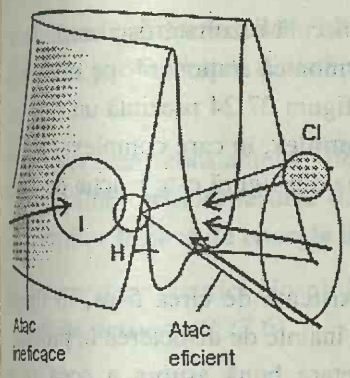
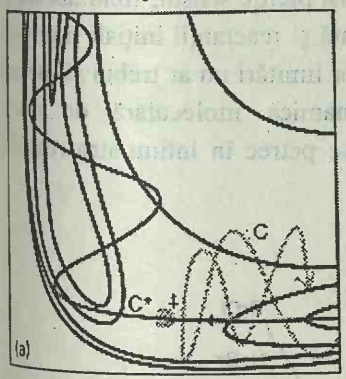


Fig. 27.21. Bariera de energie potenţială pentru apropierea Cl de HI. În acest caz, întâlnirile reuşite apar numai când Cl se apropie într-un con, înconjurând atomul H.



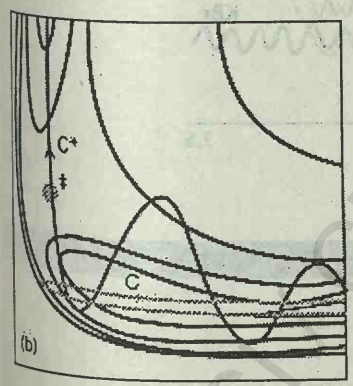


Fig. 27.22. (a) Suprafaţă de energie potenţială de atracţie. O întâlnire reuşită (C^*) implică energie cinetică de translaţie mare şi rezultă un produs excitat vibraţional. (b) Suprafaţă de energie potenţială de respingere. O întâlnire reuşită (C^*) implică excitaţie vibraţională iniţială şi produşi cu energie cinetică de translaţie mare. O reacţie care este atractivă într-un sens, este repulsivă în sens invers.

de HI şi au mai mult decât dublul energiei de activare a reacţiei, atunci reacţia are loc dacă întreaga energie este de translaţie. Pentru $F + HCl \rightarrow Cl + HF$ s-a găsit că reacţia este de circa cinci ori mai eficientă dacă HCl este în prima stare excitată vibraţional decât dacă are aceeaşi energie totală, dar este în starea vibraţională fundamentală.

Originea acestor cerinţe se poate găsi prin examinarea suprafeţei de energie potenţială. Figura 27.22a arată o **suprafaţă atractivă**, în care acest punctul "şa" apare devreme în coordonata de reacţie. Figura 27.22b se referă la o **suprafaţă repulsivă**, în care acest punct apare târziu. O suprafaţă care este atractivă într-un sens al reacţiei este repulsivă în sensul invers.

Se consideră mai întâi o suprafaţă atractivă. Dacă molecula iniţială este excitată vibraţional, atunci ciocnirea cu a doua moleculă deplasează sistemul de-a lungul rutei C. Această cale este reţinută în regiunea reactanţilor, astfel că sistemul nu ajunge la punctul "şa". Dacă, totuşi, este prezentă aceeaşi cantitate de energie, dar numai ca energie cinetică de translaţie, atunci sistemul se deplasează de-a lungul rutei C^* şi trece lin peste punctul "şa" rezultând produşi. Putem conchide că reacţiile cu suprafeţe de energie potenţială atractivă se desfăşoară mai eficient dacă energia este în mişcare de translaţie relativă. În plus, suprafaţa de energie potenţială arată că după trecerea punctului "şa", traiectoria urmează o pantă abruptă la vale, corespunzând produsului, şi mersul reacţiei este printre pereţi, pe firul văii, până la capătul unde se separă produsul. Cu alte cuvinte, produsul se elimină într-o stare excitată vibraţional.

Dacă acum se consideră suprafaţa repulsivă (Fig. 27.22b), pe traseul C energia de ciocnire este în principal de translaţie. Cu cât reactanţii se apropie, energia potenţială creşte. Mersul reacţiei este pe faţa opusă a văii, şi reactanţii sunt respinşi înapoi în zona reactantă. Această cale corespunde cu o întâlnire ineficace, deşi există energie suficientă pentru reacţie. Pe calea C^* o parte din energie este de vibraţie a moleculei reactante şi mişcarea face ca traiectoria să oscileze dintr-o parte în alta a văii, pe măsură ce se apropie de punctul de "şa". Această mişcare poate fi suficientă să depăşească punctul de maxim şi să rezulte produşi. În acest caz, moleculele de produs sunt într-o stare neexcitată de vibraţie. Rezultă că reacţiile cu suprafeţe de energie potenţială repulsive se petrec mai eficient dacă energia de exces este prezentă ca vibraţii. Acesta este cazul reacţiei $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$, de exemplu.

Traiectorii clasice

O imagine mai clară a evenimentului reacţiei poate fi obţinută utilizând mecanica clasică pentru calculul traiectoriilor atomilor care au loc într-o reacţie. Figura 27.23 prezintă rezultatul unui astfel de calcul al poziţiilor celor trei atomi în reacţia $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$; coordonata orizontală este acum timpul, iar cea verticală - distanţele dintre particule. Figura arată clar vibraţia moleculei iniţiale şi apropierea atomului care atacă. Reacţia însăşi, respectiv combinarea partenerilor, are loc foarte rapid şi este un exemplu de **proces cu**

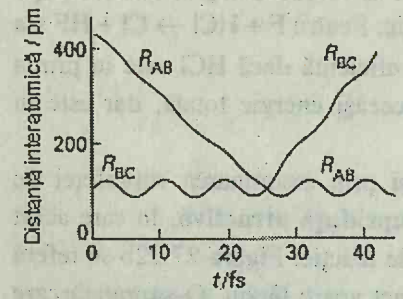


Fig. 27.23. Traiectorii calculate pentru o întâlnire reactivă între A şi o moleculă BC în vibraţie, conducând la formarea unei molecule AB în vibraţie. Această reacţie în mod direct este între H şi H_2 (M.Karplus, R.N.Porter şi R.D.Sharma, *J.Chem.Phys.* **43**, 3258 (1965)).

desfăşurare într-un mod direct. Noua moleculă rezultată oscilează, dar se stabilizează brusc într-o stare de vibraţie armonică staţionară, pe măsură ce atomul eliminat se distanţează. În contrast, figura 27.24 prezintă un exemplu de **proces ce se desfăşoară într-un mod complex**, în care complexul activat există pe o perioadă mai îndelungată. Reacţia din figură este reacţia de dublu schimb:

$$KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$$

Complexul activat tetraatomic are o existenţă de circa 5 ps, în timpul căreia atomii efectuează în jur de 15 oscilaţii înainte de disocierea în produşi.

Deşi acest fel de calcul dă o interpretare bună asupra a ceea ce se întâmplă într-o reacţie, trebuie să recunoaştem şi limitările lui. Mai întâi, o reacţie în fază de gaz real apare cu o varietate de viteze şi unghiuri de atac. În al doilea rând, mişcarea atomilor, ionilor şi nucleelor este guvernată de mecanica cuantică. Conceptul de traiectorie îşi pierde sensul, fiind înlocuit cu desfăşurarea funcţiilor de undă care reprezintă şi reactanţii iniţiali şi produşii finali. Cu toate acestea, recunoaşterea acestor limitări nu ar trebui să ascundă faptul că perfecţionările recente în dinamica moleculară de reacţie ne-au dat o imagine asupra proceselor ce se petrec în intimitatea reacţiilor chimice.

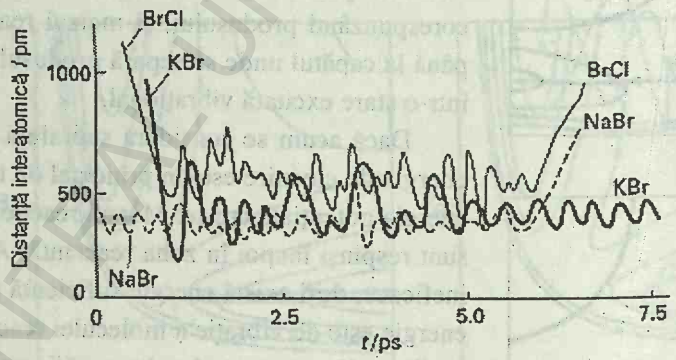


Fig. 27.24. Un exemplu de traiectorii calculate pentru o reacţie într-un mod complex, KCl + NaBr → KBr + NaCl, în care ansamblul în ciocnire are o durată lungă de viaţă (P.Brumer şi M.Karplus, *Faraday Disc.Chem.Soc.* **55**, 80 (1973)).

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. **Teoria ciocnirilor** a vitezelor de reacţie în fază gazoasă pentru reacţii dimoleculare şi semnificaţia **energiei de activare** şi a **factorului preexponenţial** (§27.1).
2. **Secţiunea de ciocnire reactivă** şi **factorul steric** (Exemplele 27.1 şi 27.2).
3. Reacţii în soluţie **cu control difuziv** şi **cu control cinetic** (§27.2).
4. **Constanta de viteză controlată difuziv** în termenii viscozităţii solventului (ec. 9).
5. Formularea **ecuaţiei de bilanţ de material** (ec. 10) şi unele soluţii ale ei (§27.3).
6. Formularea **teoriei complexului activat** în termenii **coordonatei de reacţie** şi a **stării de tranziţie** (§27.4).
7. Deducerea **ecuaţiei lui Eyring** şi aplicaţii (ec. 15).
8. **Efectul izotopic în cinetică** şi analizarea lui în termenii teoriei complexului activat (ec. 16)

9. Utilizarea **impulsurilor ultrascurte** în **femtochimie** şi observarea directă a complexului activat (§27.5).

10. Descrierea constantelor de viteză în termenii **funcţiilor termodinamice de activare** şi originea **relaţiilor liniare de energie liberă** (§27.6).

11. Interpretarea teoriei ciocnirilor în termenii **entropiei de activare** (§27.6).

12. Constanta de viteză pentru reacţii în soluţii şi **efectul cinetic salin** (ec. 24).

13. Interpretarea vitezelor de reacţie în termenii **suprafeţelor de energie potenţială** (§27.8).

14. Traiectoriile reactanţilor şi produşilor pe suprafeţe de energie potenţială **atractive** şi **repulsive** şi distincţia dintre reacţii ce se desfăşoară **în mod direct** şi reacţii **în mod complex** (§27.9).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

28 PROPRIETĂŢI DE SUPRAFAŢĂ

Proprietăţile suprafeţelor lichide
28.1. Tensiune superficială
28.2. Suprafeţe curbate
28.3. Capilaritate

Surfactanţi
28.4. Exces de suprafaţă
28.5. Studiul experimental al filmelor superficiale

Sisteme coloidale
28.6. Clasificare şi preparare
28.7. Suprafaţă, structură şi stabilitate

Creşterea şi structura suprafeţelor solide
28.8. Creşterea suprafeţelor
28.9. Compoziţia suprafeţelor

Adsorbţia
28.10. Adsorbţia fizică şi chemosorbţia
28.11. Izoterme de adsorbţie
28.12. Viteza proceselor de suprafaţă

Activitatea catalitică a suprafeţelor
28.13. Adsorbţia şi cataliza
28.14. Exemple de reacţii catalizate

Verificarea cunoştinţelor

La suprafaţa lichidelor şi solidelor proprietăţile variază brusc. Suprafaţa unui lichid este locul unde au loc procesele de vaporizare şi condensare şi în continuare, vor fi explicate o serie de fenomene superficiale. Suprafaţa lichidului mai are şi alte proprietăţi interesante, inclusiv tensiunea superficială, de aceea se va vedea modul în care forma suprafeţei afectează comportarea lichidului. Desigur, aceste proprietăţi vor fi modificate dacă se dizolvă o substanţă într-un solvent şi în special, dacă acel solut este un agent superficial activ. Rolul unui solut poate fi descris termodinamic şi poate fi cercetat experimental. Efectele de suprafaţă afectează profund şi proprietăţile coloizilor, în particular stabilitatea lor.

Partea a doua a capitolului se ocupă cu fenomenele care au loc la suprafeţele solidelor, în particular pe suprafeţe metalice. Se va arăta cum cresc dimensiunile solidelor, prezentându-se detalii despre structura şi compoziţia suprafeţelor solide, detalii care pot fi determinate experimental. O parte importantă din capitol este acordată gradului de acoperire a suprafeţei şi variaţiei acestuia cu presiunea şi temperatura. Materialul, în ansamblu, serveşte pentru utilizarea în secţiunea finală a capitolului, unde se examinează modul cum suprafeţele afectează viteza de reacţie şi desigur, transformările chimice, prin acţiunea centrilor catalitici.

Procesele de suprafaţă stau la baza multor aspecte ale vieţii cotidiene, inclusiv ale vieţii înseşi. Straturi monomoleculare ataşate la suprafeţe solide reduc frecarea şi uzura mecanică şi inhibă coroziunea. Straturile de molecule pe suprafeţe lichide sunt folosite pentru reducerea vitezei de evaporare a apei în regiuni aride şi pentru stabilizarea spumelor; proprietăţile lor sunt importante în considerarea caracteristicilor poluanţilor şi tratamentului împotriva lor, ca de exemplu împotriva petelor de petrol pe apa mărilor şi oceanelor.

Procesele pe suprafeţe solide intervin în procesele industriale atât în spirit constructiv, cum ar fi cataliza, cât şi distructiv, ca în coroziune. Procesele cu straturi din una sau două molecule guvernează funcţionarea organismelor vii, pentru că celulele biologice au pereţi constând din straturi mono sau bimoleculare de compuşi organici, care protejează conţinutul celulei şi permit accesul la el. Reacţiile chimice la interfaţă pot diferi

substanţial de reacţiile în masa sistemului. Aceasta este valabil în special la reacţiile pe suprafeţe solide, unde pot apare căi de reacţie cu energie de activare mult mai scăzută, ca rezultat al catalizei. Reacţiile se desfăşoară în mod diferit şi pe suprafeţe lichide, unde concentraţiile la interfaţă pot să difere mult de acelea din soluţie. Cazul special al reacţiilor de transfer de electroni la suprafaţa electrozilor va fi tratat în capitolul următor.

Tabelul 28.1. Tensiuni superficiale ale lichidelor la 298 K

	$\gamma/(\mathrm{mN\,m^{-1}})$†
Benzen	28,86
Mercur	472
Metanol	22,6
Apă	72,75

†De notat că $1\ \mathrm{Nm^{-1}} = 1\mathrm{Jm^{-2}}$.

PROPRIETĂŢILE SUPRAFEŢELOR LICHIDE

În această secţiune se va concentra discuţia asupra interfeţei lichid-vapori, interesantă prin mobilitatea sa şi prin faptul că se realizează independent de neregularităţi şi defecte.

28.1. Tensiunea superficială

Lichidele tind să adopte forme cu suprafaţă minimă, cu număr maxim de molecule în masa lichidului şi de interacţiuni între vecini. De aceea, picăturile de lichid tind să fie sferice, forma sferică asigurând raportul suprafaţă/volum cel mai mic. Împotriva tendinţei de a se crea această formă ideală acţionează totuşi unele forţe prezente, în particular gravitaţia poate alungi sferele şi le poate uni în cantităţi mari de lichid, în lacuri şi oceane.

Legătura dintre aceste mărimi şi suprafaţă o reprezintă lucrul necesar variaţiei suprafeţei şi faptul că dA şi dG sunt egale (în condiţii diferite) cu lucrul implicat în variaţia energiei sistemului. Lucrul necesar variaţiei suprafeţei σ cu o cantitate infinitezimală $d\sigma$, este proporţional cu $d\sigma$ şi se poate scrie:

$$dw = \gamma d\sigma \qquad (1)$$

Coeficientul de proporţionalitate γ se numeşte **tensiune superficială**; dimensiunile sunt energie/suprafaţă ($\mathrm{Jm^{-2}}$). După cum arată şi tabelul 28.1 valorile lui γ sunt totuşi uzual exprimate în newton pe metru ($\mathrm{Nm^{-1}}$, deoarece $1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{Nm}$). La volum şi temperatură constante, lucrul de suprafaţă (lucrul de tensiune superficială) se identifică cu variaţia de energie liberă Helmholtz:

$$dA = \gamma d\sigma \qquad (2)$$

Deoarece energia liberă Helmholtz scade ($dA < 0$) când suprafaţa scade ($d\sigma < 0$), suprafaţa unui lichid are o tendinţă naturală să se contracte.

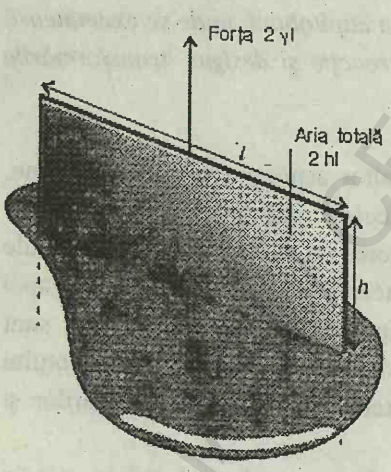


Fig. 28.1. Modelul folosit pentru calculul lucrului de formare a unui film de lichid când este deplasată în sus o sârmă de lungime l se măreşte pelicula cu o înălţime h.

Exemplul 28.1. *Utilizarea tensiunii superficiale*

Să se calculeze lucrul necesar deplasării unei sârme de lungime l şi alungirea suprafeţei unui lichid cu o înălţime h, în experimentul prezentat în Fig. 28.1. Se va neglija energia potenţială gravitaţională.

Metoda. Conform ec. 1, lucrul necesar pentru crearea unei suprafeţe în timp ce tensiunea superficială nu variază este $w = \gamma\sigma$. De aceea, este necesar să calculăm aria celor două feţe ale peliculei de lichid existentă în cadrul de sârmă.

Rezolvare. Când se ridică sârma de lungime l pe o distanţă h, aria creşte de două ori

faţă de suprafaţa dreptunghiului (corespunzător celor două feţe). Deci creşterea totală a suprafeţei este $2lh$, iar lucrul efectuat este $2\gamma lh$.

Comentariu. Lucrul poate fi exprimat ca forţa × deplasarea, scriind $\gamma l \times 2h$ şi identificând γl ca forţa ce se opune deplasării sârmei de lungime l. Acesta este motivul pentru care γ este numită tensiune şi se exprimă adesea în unităţi newton pe metru (Nm^{-1} arată că γl este o forţă exprimată în newtoni).

Exerciţiul 28.1. Să se calculeze lucrul pentru crearea unei cavităţi (bule) sferice de rază r, într-un lichid cu tensiunea superficială γ. $[4\pi r^2\gamma]$

28.2. Suprafeţe curbate

O suprafaţă de lichid nu este în general plană. S-a văzut, de exemplu, că efectul tensiunii superficiale este să minimizeze aria, astfel că se formează o suprafaţă curbată, cum este cazul unei bule. Se va arăta în continuare că există două consecinţe ale acestei tendinţe de curbare, şi deci ale tensiunii superficiale, care sunt caracteristice proprietăţilor lichidelor. Una este că presiunea de vapori a unui lichid depinde de curbura suprafeţei sale, cealaltă este ascensiunea (sau depresiunea) capilară a lichidelor în tuburi subţiri.

Bule, cavităţi şi picături

Prin **bulă** se înţelege o porţiune de vapori (sau de aer) înconjurată de un film lichid subţire; prin **cavitate** se înţelege o regiune din lichid umplută cu vapori. Ceea ce în mod obişnuit numim "bule" în lichide sunt de fapt cavităţi: bulele adevărate au două suprafeţe (câte una pe fiecare faţă a filmului), în timp ce cavităţile au numai o faţă. Tratările teoretice sunt similare pentru ambele situaţii, dar la bule apare permanent factorul 2, ce ţine cont de dublarea suprafeţei. Prin **picătură** se înţelege un volum mic de lichid, înconjurat la echilibru de vaporii săi (şi posibil, de aer).

Rezultă cea mai importantă concluzie, şi anume că presiunea pe faţa concavă a interfeţei este întotdeauna mai mare decât pe faţa convexă. Această comportare este exprimată de **ecuaţia Laplace**, dedusă în *Justificarea* care urmează:

$$p_{\text{in}} = p_{\text{ext}} + \frac{2\gamma}{r} \qquad (3)$$

Ecuaţia Laplace mai arată că diferenţa de presiune scade la zero când raza de curbură tinde către infinit (când suprafaţa este plană). Cavităţile mici au raze mici de curbură şi deci o diferenţă de presiune destul de mare. Spre exemplu o "bulă" (de fapt, o cavitate) cu raza de 0,10 mm în şampanie, implică o diferenţă de presiune de 1,5 kPa, ceea ce este suficient să susţină o coloană de apă de 15 cm.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

JUSTIFICARE

Într-un lichid, cavităţile sunt în echilibru când tendinţa lor de scădere a suprafeţei este echilibrată de creşterea presiunii interne, care ar rezulta. Dacă p_{in} este presiunea în interiorul cavităţii şi r este raza, atunci forţa orientată spre exterior este presiunea × aria = $4\pi r^2 p_{in}$. Forţa orientată spre interior este dată de suma dintre presiunea externă p_{ext} şi tensiunea superficială. Variaţia de suprafaţă când raza sferei creşte de la r la $r + dr$ este:

$$d\sigma = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r dr$$

(se neglijează elementul infinitezimal de ordin 2, $(dr)^2$). Lucrul efectuat când suprafaţa este mărită va fi deci:

$$dw = 8\pi\gamma r dr$$

Deoarece forţa × distanţa reprezintă lucrul, forţa opusă creşterii cu o distanţă dr este:

$$F = 8\pi\gamma r$$

Dacă forţele orientate spre exterior şi spre interior sunt echilibrate:

$$4\pi r^2 p_{in} = 4\pi r^2 p_{ext} + 8\pi\gamma r$$

din care, prin rearanjare rezultă ec. 3.

S-a arătat în §6.3 că presiunea de vapori a unui lichid depinde de presiunea aplicată lichidului. Datorită curburii suprafeţei, apare o presiune diferenţială $\Delta p = 2\gamma/r$ şi în consecinţă, este de aşteptat ca presiunea de vapori deasupra suprafeţei curbate să fie diferită de aceea pe o suprafaţă plană. Înlocuind valoarea lui Δp în ecuaţia 6.3 se obţine **ecuaţia Kelvin** pentru presiunea de vapori a unui lichid care este dispersat sub formă de picături de rază r:

$$p = p^* e^{2\gamma V_m / rRT} \qquad (4a)$$

Poate fi scrisă o expresie similară şi pentru presiunea de vapori în interiorul unei cavităţi. Presiunea lichidului în exteriorul cavităţii este mai mică decât cea interioară, astfel că se schimbă numai semnul la exponent:

$$p = p^* e^{-2\gamma V_m / rRT} \qquad (4b)$$

Nucleaţia

Pentru picături de apă cu raza de 10^{-3} şi 10^{-6} mm, rapoartele p/p^* la 25°C sunt de circa 1,001 şi respectiv 3,0. A doua valoare, deşi destul de mare, nu este de încredere, deoarece la acea rază picătura este mai mică decât diametrul a circa 10 molecule şi deci baza calculului este nesigură. Prima valoare arată că efectul curburii suprafeţei este de obicei mic; cu toate acestea pot apare consecinţe importante. Să considerăm, de exemplu, formarea unui nor cald când aerul umed se ridică deasupra unei porţiuni mai reci din atmosferă. La o anumită altitudine, temperatura este atât de scăzută, încât vaporii devin termodinamic instabili faţă de lichid şi se produce condensarea sub forma unui nor de picături lichide. Faza iniţială poate fi imaginată ca o

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

aglomerare de molecule de apă care se unesc în picături microscopice. Deoarece picătura inițială este foarte mică, ea are o presiune de vapori mărită și deci, se evaporă în loc să crească. Acest proces stabilizează efectiv vaporii, deoarece tendința de a condensa este anihilată de tendința mai mare de a se evapora. Se spune că faza de vapori este **suprasaturată**. Această stare este termodinamic instabilă față de lichid, dar stabilă față de micile picături care ar trebui să se formeze înainte ca faza lichidă să apară; prin acest mecanism simplu se împiedică astfel formarea fazei lichide.

Sunt două procese datorită cărora se formează norii. Primul constă în unirea unui număr suficient de mare de molecule de apă într-o picătură atât de mare încât efectul sporit de evaporare nu este important. Șansa de formare a unor **centri de nucleație spontană** este destul de mică, astfel că apariția ploii nu este mecanismul dominant. Un proces mai important depinde de prezența unor particule de praf sau de altă natură. Acestea **nucleează** condensarea (constituie centre în care apare condensarea) asigurând suprafețe de care se pot ataşa moleculele de apă. O cameră de ceață, adică un aparat folosit pentru determinarea traseelor urmate de particulele elementare, lucrează pe același principiu. Într-un mediu foarte curat (lipsit de praf), un amestec de vapori de apă suprasaturați și de aer nu condensează; dar, când o particulă elementară ionizantă se deplasează rapid prin el, ionii formați în cale nucleează condensarea, astfel că se înregistrează traiectoria prin condensarea apei.

Lichidele pot fi **supraîncălzite** peste temperaturile lor de fierbere și pot fi de asemena **subrăcite** sub temperaturile lor de congelare. În fiecare caz, nu se atinge faza termodinamic stabilă, prin stabilizarea cinetică în absența centrilor de condensare. De exemplu, supraîncălzirea apare când presiunea de vapori în interiorul cavității este menținută scăzută în mod artificial, astfel că orice cavitate tinde să se restrângă. O astfel de instabilitate se întâlnește când apa este încălzită fără agitare într-un pahar; temperatura poate crește peste punctul de fierbere. Adesea, o scuturare violentă asigură o nucleație spontană și face ca să apară bule suficient de mari. Pentru a asigura o fierbere liniștită la temperatura normală de fierbere, trebuie să fie introduși ca centri de nucleație bucăți mici și colțuroase de sticlă, sau se barbotează aer. Camera de bule, un alt aparat pentru urmărirea traseului particulelor elementare, lucrează pe același principiu, creind o nucleație la evaporarea hidrogenului supraîncălzit, prin radiația ionizantă.

28.3. Capilaritate

Tendința lichidelor de a urca în tuburi capilare (cu diametre mici), numită **capilaritate**, este o consecință a tensiunii superficiale. Să vedem ce se întâmplă când un tub capilar este imersat mai întâi în apă sau în alt lichid care are tendința să fie aderent la pereți. Energia cea mai scăzută este când sticla este acoperită cât mai mult posibil cu un film subțire. Rezultă un efect de curbare a suprafeței de lichid în interiorul tubului din cauza aderenței la pereți

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITAR

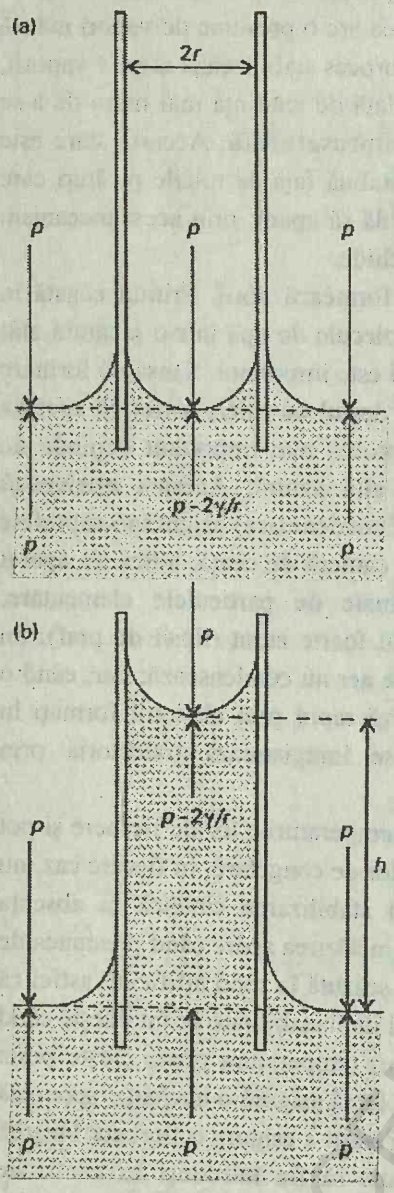


Fig. 28.2. (a) Când un tub capilar este imersat în lichid, lichidul urcă pe pereţi, curbând suprafaţa. Presiunea la baza meniscului este mai mică decât cea atmosferică cu $2\gamma/r$. (b) Egalitatea presiunii la nivele egale se realizează dacă lichidul urcă în tub. Condiţia de echilibru este când presiunea hidrostatică la baza coloanei (egală cu ρgh) egalează diferenţa de presiune datorată suprafeţei curbate.

(Fig. 28.2a). Această curbură arată că presiunea care acţionează la baza meniscului este mai mică decât presiunea atmosferică cu $2\gamma/r$, unde r este raza tubului, şi s-a presupus o suprafaţă emisferică. Presiunea la suprafaţa exterioară a tubului este presiunea atmosferică p, dar în interiorul tubului, la suprafaţa curbată este numai $p - 2\gamma/r$. Excesul de presiune externă presează lichidul din tub, până când se realizează echilibrul hidrostatic (presiuni egale la nivele egale) (Fig. 28.2b).

Ascensiunea capilară

Presiunea exercitată de o coloană de lichid de densitate ρ şi înălţime h este:

$$p = \rho gh \tag{5}$$

La echilibru această presiune hidrostatică egalează diferenţa de presiune $2\gamma/r$. Ca urmare, înălţimea coloanei la echilibru este obţinută din egalarea $2\gamma/r$ cu ρgh,

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \tag{6}$$

Această expresie simplă constituie o cale destul de precisă de a măsura tensiunea superficială a lichidelor. De exemplu, dacă la 25°C apa urcă 7,36 cm într-un capilar cu raza 0,20 mm, atunci tensiunea superficială la această temperatură este:

$$\gamma = \tfrac{1}{2}\rho g h r$$
$$= \tfrac{1}{2} \times (997{,}1\,\mathrm{kg\,m^{-3}}) \times (9{,}81\,\mathrm{m\,s^{-2}}) \times (7{,}36 \times 10^{-2}\,\mathrm{m}) \times (0{,}20 \times 10^{-3}\,\mathrm{m})$$
$$= 72\,\mathrm{mN\,m^{-1}}$$

Tensiunea superficială scade cu temperatura (Fig. 28.3). Când forţele de adeziune între lichid şi materialul peretelui sunt mai slabe decât cele de coeziune din lichid (cum este cazul mercurului în tub de sticlă), lichidul nu aderă la pereţi. Acest fapt curbează suprafaţa cu faţa concavă, de presiune mare, în jos. Pentru egalizarea presiunii la aceeaşi înălţime în lichid, suprafaţa trebuie să coboare, pentru a compensa presiunea mărită ce apare prin curbare. Acest fapt duce la o depresiune capilară.

Unghiul de contact

Există în multe cazuri un unghi diferit de zero între menisc şi perete. Dacă θ_c este acest **unghi de contact**, atunci ecuaţia 6 se modifică, multiplicând partea dreaptă cu $\cos\theta_c$.

Originea unghiului de contact rezultă din echilibrul de forţe la linia de contact între lichid şi solid (Fig. 28.4). Dacă tensiunile superficiale solid/gaz, solid/lichid şi lichid/gaz (respectiv energia necesară pentru crearea unităţii de suprafaţă la fiecare interfaţă) sunt notate cu γ_{sg}, γ_{sl} şi respectiv γ_{lg}, atunci forţele se echilibrează dacă

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos\theta_c$$

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

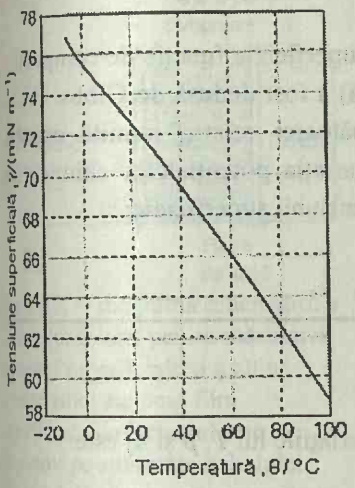


Fig. 28.3. Variaţia tensiunii superficiale a apei.

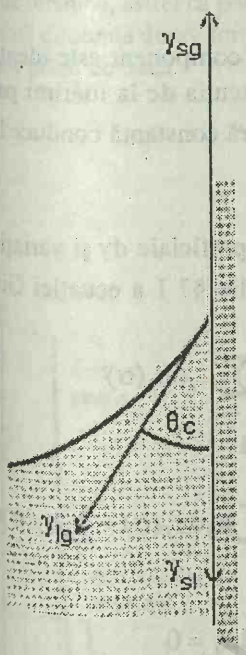


Fig. 28.4. Echilibrul de forţe care rezultă la unghiul de contact θ_c.

Această expresie se rezolvă având rezultatul:

$$\cos\theta_c = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \qquad (7)$$

Dacă $0 < \theta_c < 90^o$ (când $\gamma_{sl} < \gamma_{sg}$) atunci lichidul "udă" (aderă) în totalitate la suprafaţă. În acest caz, nu este necesar vreun lucru pentru crearea interfeţei solid/lichid. Dacă $\theta_c \approx 180^o$ (când $\gamma_{sg} = 0$ şi nu este necesar vreun lucru pentru crearea interfeţei gaz/solid), atunci o picătură de lichid pe suprafaţa solidului se va menţine separată de solid printr-un film de vapori. Pentru mercur în contact cu sticlă $\theta_c = 140^oC$, ceea ce necesită $\gamma_{sl} > \gamma_{sg}$. Această condiţie rezultă când este necesară o energie mai mică pentru crearea interfeţei solid/gaz decât a interfeţei solid/lichid şi este atribuită forţelor puternice de coeziune din lichid.

SURFACTANŢI

Ne vom întoarce acum de la suprafeţe ale lichidelor pure la proprietăţile unei suprafeţe lichide care are o compoziţie diferită de aceea din volumul lichidului. În particular, se consideră rolul surfactanţilor. Un **surfactant** sau un **agent superficial activ** este o specie activă la interfaţa dintre două faze, cum ar fi interfaţa între faze hidrofile şi hidrofobe. Surfactantul se acumulează la interfaţă şi îi modifică tensiunea superficială.

28.4. Exces de suprafaţă

Pentru început, se stabileşte relaţia dintre concentraţia surfactantului la suprafaţă şi variaţia tensiunii superficiale pe care o produce. Se consideră două faze α şi β în contact şi se presupune că sistemul conţine câţiva componenţi J, fiecare fiind prezent într-o cantitate totală n_J. Considerând o distribuţie uniformă a componenţilor în cele două faze până la interfaţă, care se presupune că este plană, cu suprafaţa σ, atunci energia Gibbs totală G va fi de forma energiilor Gibbs ale ambelor faze:

$$G = G(\alpha) + G(\beta)$$

Componenţii nu sunt totuşi distribuiţi uniform, deoarece se poate acumula unul la interfaţă. Ca rezultat, suma celor două energii Gibbs diferă de G printr-o cantitate, numită **energie Gibbs de suprafaţă** $G(\sigma)$:

$$G(\sigma) = G - \{G(\alpha) + G(\beta)\}$$

Similar, dacă se presupune că specia J are concentraţia uniformă la interfaţă, atunci se poate conchide că va conţine o cantitate $n_J(\alpha)$ în faza α şi o cantitate $n_J(\beta)$ în faza β. Totuşi, deoarece se poate acumula o specie la interfaţă, cantitatea totală de J diferă de suma acestor două cantităţi prin:

$$n_J(\sigma) = n_J - \{n_J(\alpha) + n_J(\beta)\}$$

Acest exces poate fi exprimat prin cantitatea pe unitatea de suprafaţă introducând excesul de suprafaţă Γ_J:

$$\Gamma_J = \frac{n_J(\sigma)}{\sigma} \qquad (8)$$

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Valorile lui $n_J(\sigma)$ şi Γ_J pot fi sau pozitive (o acumulare de J la interfaţă) sau negative (un deficit).

Relaţia care exprimă variaţia tensiunii superficiale funcţie de compoziţia la suprafaţă (redată prin excesul de suprafaţă) a fost dedusă de Gibbs. Prima etapă în demonstraţie este obţinerea următoarei relaţii, numită ecuaţia **tensiunii superficiale a lui Gibbs**, între variaţia potenţialelor chimice ale substanţelor prezente la interfaţă şi variaţia tensiunii superficiale:

$$d\gamma = -\sum_J \Gamma_J d\mu_J \qquad (9)$$

JUSTIFICARE

Variaţia lui G, exprimată în funcţie de variaţiile lui T, p şi n_J este:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J$$

Când se aplică această relaţie pentru $G(\alpha)$ şi $G(\beta)$, rezultă:

$$dG(\sigma) = -S(\sigma)dT + \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J(\sigma)$$

deoarece la echilibru, potenţialul chimic al fiecărui component este identic în fiecare fază, $\mu_J(\alpha) = \mu_J(\beta) = \mu_J(\sigma)$. La fel ca în discuţia de la mărimi parţial molare (§7.1), ultima ecuaţie integrată la temperatură constantă conduce la:

$$G(\sigma) = \gamma\sigma + \sum_J \mu_J n_J(\sigma)$$

Să căutăm o legătură între variaţia tensiunii superficiale $d\gamma$ şi variaţia de compoziţie la interfaţă. Se foloseşte demonstraţia din §7.1 a ecuaţiei Gibbs-Duhem (ec. 7.6) şi se compară expresia:

La temperatură constantă: $dG(\sigma) = \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J(\sigma)$

cu expresia pentru dG dedusă din ecuaţia precedentă:

La temperatură constantă: $dG(\sigma) = \gamma d\sigma + \sigma d\gamma + \sum_J \mu_J dn_J(\sigma) + \sum_J n_J(\sigma) d\mu_J$

Rezultă:

La temperatură constantă: $\sigma d\gamma + \sum_J n_J(\sigma) d\mu_J = 0$

Prin împărţire cu σ se obţine ecuaţia 9.

Se consideră acum un model simplificat al interfeţei, în care fazele "ulei" şi "apă" sunt separate printr-o suprafaţă plană. Această aproximaţie presupune că numai surfactantul S se acumulează la interfaţă, şi că Γ_{ulei} şi $\Gamma_{apă}$ sunt ambele egale cu zero. Atunci, ecuaţia Gibbs devine:

$$d\gamma = -\Gamma_S d\mu_S$$

Pentru soluţii diluate:

$$d\mu_S = RT\, d \ln c$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

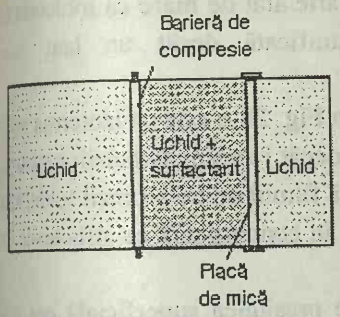


Fig. 28.5. O diagramă schematică a aparatului folosit pentru măsurarea presiunii superficiale şi a altor caracteristici ale unui film superficial. Surfactantul este răspândit pe suprafaţa lichidului într-o celulă şi apoi este comprimat orizontal prin mişcarea barierei de compresiune spre placa de mică. Aceasta din urmă este conectată la un fir de torsiune, astfel că poate fi controlată diferenţa dintre forţele de pe feţele plăcii de mică.

unde c reprezintă concentraţia surfactantului. Rezultă că, la temperatură constantă:

$$d\gamma = -RT\Gamma_s \frac{dc}{c}$$

sau că:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_T = -\frac{RT\Gamma_s}{c} \qquad (10)^o$$

Dacă surfactantul se acumulează la interfaţă, excesul lui de suprafaţă este pozitiv, şi ecuaţia 10 arată că $(\partial\gamma/\partial c)_T$ este negativ. Aceasta înseamnă că *tensiunea superficială scade când solutul se acumulează la suprafaţă*. Invers, când este cunoscută dependenţa de concentraţie a lui γ se poate prevedea valoarea excesului de suprafaţă şi se poate folosi pentru deducerea suprafeţei ocupate de fiecare moleculă de surfactant la interfaţă.

28.5. Studiul experimental al filmelor superficiale

Compoziţiile straturilor superficiale au fost investigate printr-un procedeu simplu (dar elegant tehnic) de secţionare în straturi subţiri a suprafeţelor soluţiilor şi analiza compoziţiilor lor. Au fost cercetate, de asemenea, proprietăţile fizice ale filmelor superficiale. Filmele de grosimea unei molecule se numesc **monostraturi** sau **filme Langmuir-Blodgett**, după numele celor doi savanţi care au dezvoltat tehnicile lor de studiu. Scopul principal al acestor investigaţii este stabilirea relaţiei între tensiunea superficială şi concentraţia de suprafaţă a unui monostrat de molecule de surfactant şi deci apropierea pe suprafaţă a moleculelor de surfactant una de alta. Pentru studiul monostraturilor de suprafaţă aparatul principal folosit este o **balanţă de film superficial** (Fig. 28.5). Acest aparat constă dintr-o incintă subţire în care se mişcă o barieră de compresiune de-a lungul suprafeţei lichidului din cuvă şi deci comprimă un monostrat pe suprafaţă. Presiunea superficială π reprezintă diferenţa între tensiunea superficială a solventului pur şi a soluţiei ($\pi = \gamma^* - \gamma$) şi este măsurată utilizând firul de torsiune ataşat la o placă de mică ce rămâne pe suprafaţă şi pe care este presată o margine a monostratului. Părţile aparatului care se găsesc în contact cu lichidele sunt acoperite cu politetrafluoretenă pentru a elimina efectele datorate interfeţei lichid/solid. Într-un experiment real se dizolvă o cantitate mică (de circa 0,01 mg) din surfactantul studiat, într-un solvent volatil şi apoi se toarnă pe suprafaţa apei; se deplasează apoi bariera de compresiune şi se înregistrează presiunea de suprafaţă exercitată pe placa de mică.

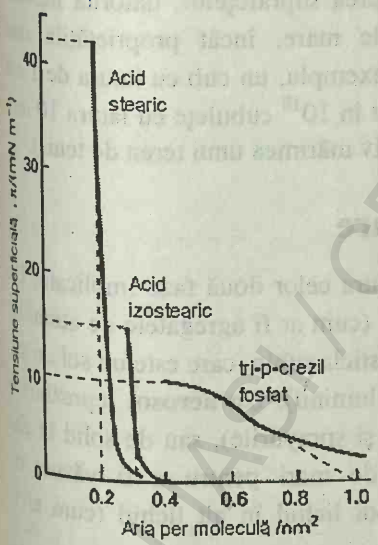
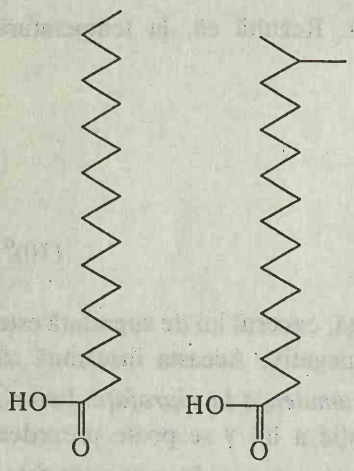
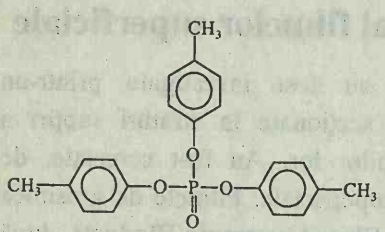


Fig. 28.6. Variaţia presiunii superficiale cu aria ocupată de fiecare moleculă de surfactant. Sunt indicate cu linii orizontale întrerupte presiunile de rupere.

În Fig. 28.6 sunt arătate câteva rezultate tipice. Un parametru obţinut din izoterme este suprafaţa ocupată de molecule când monostratul este împachetat compact. Această mărime se obţine din extrapolarea părţii izotermei cu panta cea mai mare spre axa orizontală. După cum se poate vedea din figură, deşi acidul stearic (1) şi acidul izostearic (2) sunt combinaţii foarte asemănătoare din punct de vedere chimic (ele diferă numai prin locul unei grupări metil la sfârşitul lanţului hidrocarbonat), ocupă arii foarte



1 Acid stearic 2 Acid izostearic



3 tri-*p*-crezil fosfat

diferite în monostrat. Totuşi ele nu ocupă o arie atât de mare ca molecula de tri-*p*-crezil fosfat (3) care este mai ramificată decât un lanţ liniar hidrocarbonat.

A doua caracteristică demnă de notat din Fig. 28.6 este că izoterma tri-*p*-crezil fosfatului este mult mai puţin abruptă decât izotermele acizilor stearici. Această comportare diferită este o indicaţie că filmul de tri-*p*-crezil fosfat este mai compresibil decât filmul de acid stearic, în concordanţă cu structurile lor moleculare diferite.

A treia caracterisitcă a izotermelor este presiunea superficială cea mai înaltă, denumită **presiune de "rupere"**. Când monostratul este comprimat dincolo de punctul reprezentat de presiunea de rupere, el se rupe într-un film de grosimea câtorva molecule. Cum se poate observa din izotermele din Fig. 28.6, acidul stearic are o presiune înaltă de rupere, în timp ce pentru tri-*p*-crezil fosfat, aceasta este mult mai mică, indicând un film cu mică coeziune.

SISTEME COLOIDALE

Să trecem acum de la suprafeţe lichide de mare planeitate, la suprafeţe puternic curbate şi să prezentăm coloizii. Un **coloid** reprezintă o dispersie de particule mici dintr-un material în altul. Dimensiuni "mici" înseamnă puţin mai mic decât circa 500 nm diametru (aproximativ lungimea de undă a luminii vizibile). În general, particulele coloidale sunt agregate formate dintr-un număr mare de atomi sau molecule, dar prea mici pentru a fi văzute cu un microscop optic obişnuit. Coloizii trec prin hârtia de filtru, dar pot fi detectaţi prin difuzia luminii, sedimentare şi osmoză.

Coloizii sunt importanţi pentru studierea suprafeţelor, datorită faptului că raportul suprafaţă/volum este atât de mare, încât proprietăţile sunt influenţate de procesele de suprafaţă. De exemplu, un cub cu latura de 1 cm are o arie de 6 cm^2, dar când este dispersat în 10^{18} cubuleţe cu latura 10 nm, suprafaţa totală este 6×10^6 cm^2 (aproximativ mărimea unui teren de tenis).

28.6. Clasificare şi preparare

Numele dat coloizilor depinde de natura celor două faze implicate. Un **sol** reprezintă o dispersie de solid în lichid (cum ar fi agregatele de atomi de aur în apă), sau de solid în solid (cum ar fi sticla rubin, care este un sol de aur în sticlă, având culoarea datorată difuziei luminii). Un **aerosol** reprezintă o dispersie de lichid în gaz (cum ar fi ceaţa şi sprayurile), sau de solid în gaz (fumul): particulele sunt adesea destul de mari pentru a fi văzute cu microscopul. O **emulsie** este dispersia unui lichid în alt lichid (cum ar fi laptele).

O altă clasificare a coloizilor este împărţirea în coloizi **liofili** (atrăgători de solvent) şi **liofobi** (respingători de solvent). Dacă solventul este apă, se folosesc în loc, denumirile de **hidrofili** şi **hidrofobi**. Coloizii liofobi includ solii de metal. Coloizii liofili au în general unele asemănări chimice cu solventul, cum ar fi grupele –OH capabile să formeze legături de hidrogen.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un **gel** reprezintă o masă semirigidă de sol liofil, în care mediul dispersat a pătruns în totalitate în particulele de sol (dispersie lichid în solid).

Prepararea aerosolilor poate fi tot atât de simplă ca un strănut (care produce un aerosol imperfect). Metodele de laborator şi industriale folosesc mai multe tehnici. Se trece un curent electric de înaltă tensiune printr-o celulă conţinând mediul dispersant şi electrozii din materialul solid respectiv (de exemplu cuarţ); se produce o sfărâmare (pulverizare) a electrodului în particule coloidale. Descărcările electrice sub formă de arc electric în mediul de dispersie dau de asemenea coloizi. Uneori, precipitările chimice produc coloizi. Astfel, un precipitat deja format (de exemplu, iodură de argint) poate fi dispersat prin adăugarea unui **agent de peptizare** (de exemplu, iodură de potasiu). Argilele pot fi peptizate cu alcalii, ionul OH^- fiind agentul activ.

Emulsiile se prepară în mod obişnuit prin agitarea energică a celor două lichide componente, dar trebuie adăugat şi un **agent de emulsionare**, pentru stabilizare. Agentul de emulsionare poate fi un săpun (acid carboxilic cu catena lungă), un surfactant sau un sol liofil care formează un film protector în jurul fazei dispersate. În lapte, care este o emulsie de grăsimi în apă, agentul de emulsionare este cazeina, o proteină conţinând grupe fosfat. Formarea smântânii pe suprafaţa laptelui arată insuficienţa stabilizării laptelui de către cazeină; se produce coalesecnţa (unirea) grăsimilor dispersate în picături uleioase care plutesc la suprafaţă. Această coagulare poate fi prevenită printr-o emulsionare iniţială foarte fină; aceasta se realizează printr-o agitare intensă cu ultrasunete, produsul fiind lapte "omogenizat".

O cale de a prepara un aerosol este de a antrena un spray de lichid cu un jet de gaz. Dispersarea este îmbunătăţită dacă se aplică o sarcină electrică lichidului, deoarece respingerile electrostatice ajută împrăştierea în picături mici. Acelaşi procedeu se foloseşte şi pentru producerea emulsiilor, când faza lichidă încărcată electric este împrăştiată într-un alt lichid.

Coloizii sunt de obicei purificaţi prin **dializă**. Aceasta are ca scop eliminarea avansată (dar nu în totalitate, din motive ce vor fi explicate mai departe) a ionilor care rezultă odată cu formarea coloizilor. Conform cu cele discutate la efectul Donnan în §23.2, se foloseşte o membrană selectivă (celuloză) care este permeabilă pentru solvent şi pentru ioni, dar nu şi pentru particulele coloidale. Deoarece dializa este foarte lentă, procesul se accelerează de obicei prin aplicarea unui câmp electric; această tehnică se numeşte **electrodializă**.

28.7. Suprafaţă, structură şi stabilitate

Existenţa coloizilor a ridicat numeroase probleme referitoare la proprietatea lor de a persista perioade îndelungate.

Stabilitatea coloizilor

Ca rezultat al suprafeţei lor mari, coloizii sunt termodinamic nestabili faţă de masa soluţiei Această instabilitate poate fi exprimată termodinamic

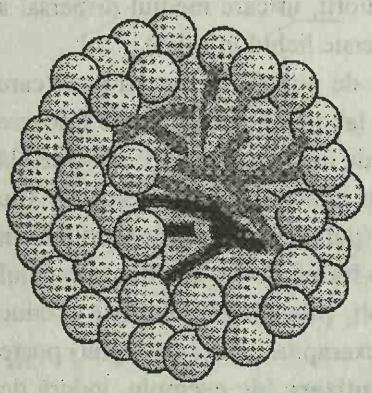


Fig. 28.7. O versiune schematică a unei micele sferice. Grupele hidrofile sunt reprezentate prin sfere, iar lanţurile hidrocarbonate liofobe sunt reprezentate prin bastonaşe; aceste bastonaşe sunt mobile.

notând că deoarece $dG = \gamma d\sigma$, unde γ este tensiunea superficială, iar $d\sigma$ variaţia de suprafaţă, rezultă că dG este negativă pentru o scădere a suprafeţei. Menţinerea stabilă a coloizilor trebuie deci să fie o consecinţă a cineticii procesului; coloizii sunt termodinamic instabili, dar nu sunt labili din puncte de vedere cinetic (ca un amestec de hidrogen şi oxigen la temperatura camerei).

La prima vedere poate eşua chiar argumentul cinetic; particulele coloidale se atrag una pe alta la mari distanţe astfel că există forţe de lungă distanţă care tind să le condenseze într-un singur agregat. Energia de atracţie între doi atomi individuali, câte unul în fiecare particulă coloidală, variază cu distanţa dintre ei sub forma unei dependenţe $\sim 1/R_{ij}^6$ (§22.3). Suma tuturor acestor interacţiuni pereche descreşte numai cu aproximativ $1/R^2$ (variaţia exactă depinzând de forma particulelor şi de apropierea lor), unde R este separarea dintre centrele particulelor. Această sumă este deci într-un domeniu mai larg decât dependenţa $1/R^6$, caracteristică particulelor individuale şi moleculelor mici.

Există însă alţi factori care se opun atracţiei dată de forţele de dispersie de distanţă lungă. De exemplu, poate exista un film protector pe suprafaţa particulelor coloidale, care stabilizează interfaţa şi nu poate fi penetrat când se ating două particule. Astfel, atomii de la suprafaţa unui sol de platină în apă reacţionează chimic şi se transformă în $-Pt(OH)_3H_3$, acest strat încapsulând particula ca o carcasă. O grăsime poate fi emulsionată de săpun deoarece partea hidrocarbonată lungă penetrează picătura uleioasă, dar grupările carboxilat de la margine (sau alte grupe hidrofile în detergenţi sintetici) înconjoară suprafaţa şi formează legături de hidrogen cu apa; se formează un înveliş de sarcină negativă care respinge o apropiere posibilă de o altă particulă încărcată similar.

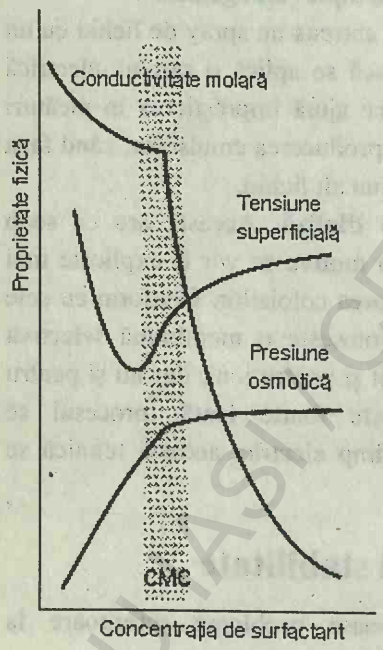


Fig. 28.8. Variaţia tipică a unor proprietăţi fizice într-o soluţie apoasă de dodecil sulfat de sodiu, apropiată de concentraţia micelară critică (CMC).

Formarea micelelor şi interacţiunea hidrofobă

Moleculele de săpun se pot aglomera ca **micele**, care sunt agregate de molecule de mărime coloidală, la care părţile hidrofobe tind să se aglomereze, iar părţile hidrofile asigură protecţia (Fig. 28.7). Micelele se formează numai peste **concentraţia micelară critică** (CMC) şi peste **temperatura Kraft**. Valoarea CMC este determinată prin observarea unei pronunţate discontinuităţi a proprietăţilor fizice ale soluţiei, în particular conductivitatea molară (Fig. 28.8). Interiorul hidrocarbonat al unei micele este asemănător cu o picătură de ulei. Prin rezonanţă magnetică nucleară s-a arătat că partea hidrocarbonată este mobilă, dar puţin mai restrânsă decât în masa soluţiei. Micelele sunt importante în industrie şi biologie, ţinând cont de funcţia lor de solubilizare; poate fi transportată prin apă o cantitate de substanţă, după ce în prealabil s-a dizolvat în interiorul hidrocarbonat. Din acest motiv, sistemele micelare se folosesc ca detergenţi şi transportori de medicamente, precum şi la sinteze organice, flotaţie spumantă şi recuperări petroliere.

Moleculele de surfactant neionice se pot aglomera în agregate de 1000 de molecule sau mai multe, în timp ce speciile ionice tind să fie rupte datorită respingerilor electrostatice dintre grupări şi deci sunt limitate la agregate având între 10 şi 100 de molecule. Populaţia micelară este adeseori polidispersă (adică este într-un domeniu larg al numărului de molecule din fiecare micelă), iar formele micelelor individuale variază cu concentraţia. Deşi apar ca micele sferice, forma lor devine de obicei mai turtită în apropierea CMC. Unele micele la concentraţii mult peste CMC formează folii paralele extinse numite **micele lamelare** de grosimea a două molecule. Moleculele individuale se plasează perpendicular pe folii, cu grupările hidrofile în exterior spre soluţia apoasă, şi spre interior în medii nepolare. Astfel de micele lamelare arată o mare asemănare cu membranele biologice şi sunt adesea un model util pe care se bazează investigarea structurilor biologice. În soluţii concentrate micelele formate din molecule de surfactant pot lua forma unor cilindri lungi, care se lipesc împreună în reţele destul de strâns împachetate (hexagonale). Aceste aranjamente ordonate ale micelelor sunt numite **forme mezomorfe liotropice** sau mai simplu, **faze cristaline lichide**.

Termodinamica formării micelelor arată că entalpia de formare în sisteme apoase este probabil pozitivă (şi deci este un proces endoterm), cu $\Delta H \approx 1$-2 kJ pe mol de surfactant. Faptul că micelele se formează peste limita CMC indică o variaţie pozitivă de entropie însoţind formarea lor, iar măsurătorile sugerează o valoare de circa +140 $JK^{-1}mol^{-1}$ la temperatura camerei. Deoarece variaţia de entropie este pozitivă deşi moleculele sunt agregate împreună, rezultă că solventul are o contribuţie la entropie şi că moleculele de solvent sunt mai libere să se deplaseze în timp ce moleculele de solut s-au agregat în clusteri mici. Această interpretare este plauzibilă, deoarece fiecare moleculă de solut este menţinută într-o cuşcă de solvent ordonat (Fig. 28.9), dar odată ce micela s-a format moleculele de solvent vor forma numai o cuşcă singulară (se admite că are dimensiuni mai mari). Creşterea în energie când grupele hidrofobe se aglomerează împreună şi se reduc cerinţele lor structurale pentru solvent, reprezintă originea **interacţiunii hidrofobe** care tinde să stabilizeze unirea grupelor hidrofobe în macromolecule biologice. Interacţiunea hidrofobă este un exemplu de proces de ordonare care este stabilizat printr-o tendinţă de dezordine mai mare a solventului.

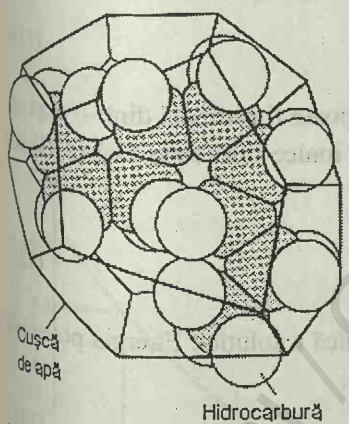


Fig. 28.9. Când o moleculă de hidrocarbură este înconjurată de apă, moleculele acesteia formează o cuşcă de clatrat. Ca rezultat al acestei structuri, entropia apei scade, astfel că dispersia hidrocarburii în apă este opusă entropic; coalescenţa ei este favorizată entropic.

Stratul dublu electric

O sursă majoră de stabilitate cinetică a coloizilor o reprezintă existenţa unei sarcini electrice pe suprafaţa particulelor. Datorită acestei sarcini sunt atraşi ionii de semn opus, şi astfel se formează o atmosferă ionică, cum a fost descrisă şi atmosfera ionică în §10.2.

Se disting două regiuni de sarcină. Mai întâi există un strat destul de imobil de ioni, care aderă strâns la suprafaţa particulei coloidale şi care pot

include molecule de apă (dacă aceasta este mediul suport). Raza sferei care captează acest strat este numită **rază de forfecare** (de desprindere) şi reprezintă elementul major ce determină mobilitatea particulelor. Potenţialul electric la raza de forfecare relativ la valoarea sa la distanţă mare, în masa soluţiei, se numeşte **potenţial zeta** ζ sau **potenţial electrocinetic**. Pe de altă parte, unităţile de sarcină atrag o atmosferă de ioni mobili încărcaţi cu sarcini opuse. Reţeaua internă de sarcină şi atmosfera exterioară formează **stratul dublu electric**.

Teoria stabilităţii dispersiilor hidrofobe a fost dezvoltată de D. Derjaguin şi L.Landau, şi independent de E.Verwey şi J.T.G.Overbeek, fiind cunoscută ca **teoria DLVO**. Se presupune că există o echilibrare între interacţiunea repulsivă între sarcinile straturilor dublu electrice ale particulelor vecine şi interacţiunile atractive, apărând din interacţiile van der Waals între moleculele din particule. Energia potenţială ce rezultă din repulsia straturilor dublu electrice ale particulelor de rază a are forma:

$$V_{\text{Repulsie}} = +\frac{Aa^2\zeta^2}{R}e^{-s/r_D} \tag{11a}$$

unde A este o constantă, ζ este potenţialul zeta[1], R este distanţa de separare a centrelor, s fiind separarea între suprafeţele celor două particule ($s = R - 2a$ pentru particule sferice de rază a), iar r_D este grosimea stratului dublu electric. Această expresie este valabilă pentru particule mici, cu un strat dublu gros ($a << r_D$). Când stratul dublu este subţire ($a >> r_D$), expresia de mai sus este înlocuită cu:

$$V_{\text{Repulsie}} = +\frac{Aa^2\zeta^2}{2}\ln(1+e^{-s/r_D}) \tag{11b}$$

În fiecare caz, grosimea stratului dublu poate fi estimată dintr-o expresie ca aceea dedusă pentru grosimea atmosferei ionice din teoria Debye-Hückel (ec. 5 din *Anexa 4*):

$$r_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2\rho F^2 I}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{12}$$

În această expresie, I reprezintă tăria ionică a soluţiei. Energia potenţială rezultată din interacţiunea atractivă are forma:

$$V_{\text{Atracţie}} = -\frac{B}{s} \tag{13}$$

unde B este o altă constantă. Variaţia energiei potenţiale totale în funcţie de distanţa de separare este arătată în Fig. 28.10.

La tării ionice mari, atmosfera ionică este densă şi potenţialul prezintă un al doilea minimum, la distanţe mari. Agregarea particulelor care rezultă din efectul stabilizant al acestui minim secundar este numită **floculare**. Materialul floculat poate fi deseori redispersat prin agitare, deoarece minimul

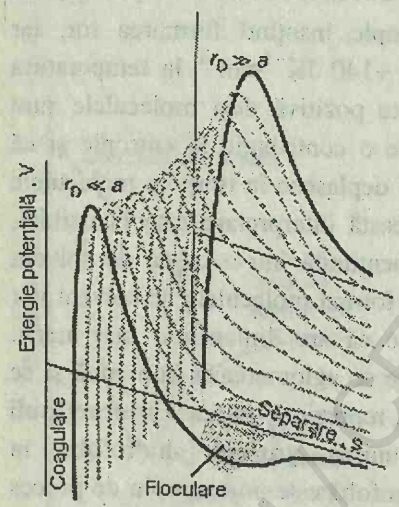


Fig. 28.10. Energia potenţială de interacţiune funcţie de distanţa de separare a centrelor celor două particule şi variaţia acesteia cu raportul dintre mărimea particulei, a, şi grosimea stratului dublu electric r_D. Regiunile atribuite coagulării şi flocularii arată scăderi ale curbelor de energie potenţială, unde au loc aceste procese.

[1] Potenţialul real este acela al suprafeţei particulelor; există o incertitudine în identificarea acestuia cu potenţialul zeta. Vezi referinţele din *Bibliografie suplimentară*.

nu este prea pronunţat şi nu apare **coagularea totală**, adică o combinare ireversibilă a particulelor distincte în particule mari. Coagularea apare când distanţa dintre particule este prea mică, astfel că se intră în minimul principal al curbei de energie potenţială, unde forţele van der Waals sunt dominante.

Tăria ionică creşte prin adăugare de ioni, în special acei cu sarcină mare, astfel că ionii acţionează ca agenţi floculanţi. Pe această creştere se bazează **regula empirică Schulze-Hardy**, care arată că particulele coloidale hidrofobe sunt floculate mai eficient de ionii de semn contrar şi cu valenţă înaltă. De exemplu, ionii Al^{3+} din alaun au eficacitate în coagularea sângelui. Când apa râurilor, conţinând argilă coloidală, se varsă în mare, apa sărată induce floculare şi coagulare, aceasta fiind cauza principală a colmatării estuarelor.

Solii de oxizi metalici tind să se încarce pozitiv, în timp ce sulful şi metalele nobile se încarcă negativ. Macromoleculele din preparate biologice se încarcă de asemenea când sunt dispersate în apă, iar o caracteristică importantă a proteinelor sau a altor macromolecule naturale este că sarcina globală depinde de pH-ul mediului. De exemplu, în medii acide protonii se ataşează la grupe bazice, astfel că sarcina netă a macromoleculei este pozitivă; în medii bazice sarcina netă este negativă ca rezultat al pierderii protonilor. La **punctul izoelectric** pH-ul are o astfel de valoare încât nu există o sarcină netă pe macromoleculă.

Exemplul 28.2. *Determinarea punctului izoelectric*

S-a înregistrat mobilitatea albuminei serice de bovină (BSA) sub influenţa unui câmp electric într-o soluţie apoasă la diferite valori de pH; datele sunt prezentate în continuare (semnul negativ indică direcţia opusă de deplasare). Care este punctul izoelectric al proteinei ?

pH	4,20	4,56	5,20	5,65	6,30	7,00
Viteză/(μm s^{-1})	+0,50	+0,18	−0,25	−0,65	−0,90	−1,25

Metoda. Macromolecula are mobilitate electroforetică zero când este neîncărcată, prin urmare punctul izoelectric este pH-ul la care ea nu mai migrează în câmp electric. Se va reprezenta grafic viteza funcţie de pH şi se va găsi prin interpolare pH-ul de mobilitate zero.

Rezolvare. Datele sunt reprezentate grafic în Fig. 28.11. Mobilitatea este zero la pH = 4,8, şi deci pH = 4,8 este punctul izoelectric.

Comentariu. Pentru unele specii punctul izoelectric trebuie să fie obţinut prin extrapolare, deoarece macromolecula nu poate fi stabilă pe întreg domeniul de pH.

Exerciţiul E28.2. S-au obţinut datele următoare pentru altă proteină:

pH	4,5	5,0	5,5	6,0
Viteză/(μm s^{-1})	−0,10	−0,20	−0,30	−0,35

Să se evalueze pH-ul la punctul izoelectric. [4,3]

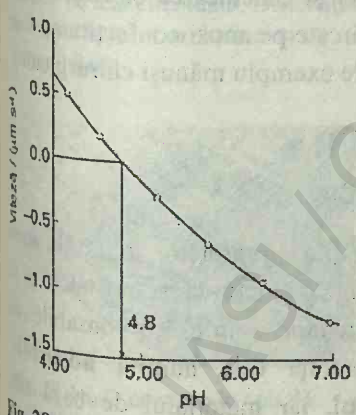


Fig. 28.11. Graficul mobilităţii funcţie de pH, din care poate fi determinat punctul izoelectric al unei macromolecule; el corespunde pH-ului la care mobilitatea este zero în prezenţa câmpului electric.

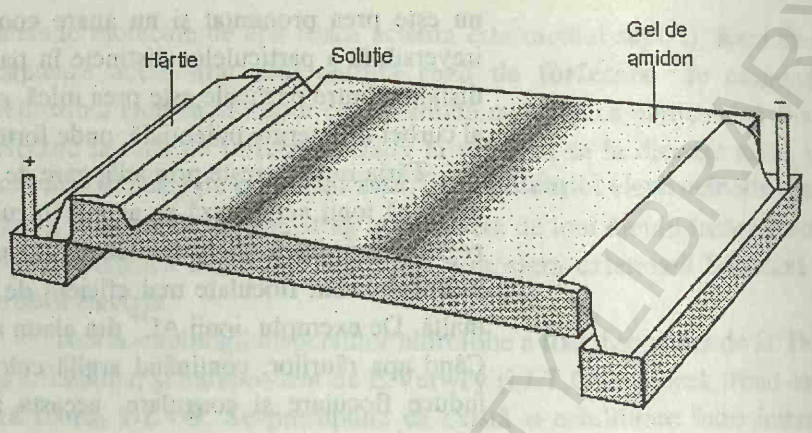


Fig. 28.12. Schiţa unui aparat simplu de electroforeză. Proba este introdusă în gel şi diferiţii componenţi formează benzi separate, după cum migrează sub influenţa câmpului electric.

Rolul principal al stratului dublu electric este de a conferi stabilitate cinetică. Ciocnirea particulelor coloidale provoacă ruperea stratului dublu şi produce coalescenţa numai dacă ciocnirea este suficient de energică pentru a rupe straturile de ioni şi de molecule de solvatare, sau dacă mişcarea termică a agitat acumularea superficială de sarcină. Această rupere poate apare la temperaturi înalte, fapt ce constituie un motiv ca solurile să precipite la încălzire. Rolul protector al stratului dublu este motivul pentru care este important să nu se înlăture toţi ionii la purificarea coloidului prin dializă, şi de ce proteinele coagulează cel mai uşor la punctul izoelectric.

Prezenţa sarcinii pe particule coloidale şi macromolecule naturale permite de asemenea să se controleze mişcarea lor, cum ar fi în cazul dializei şi electroforezei. În afară de aplicarea la determinarea masei molare (§23.3) electroforeza are mai multe aplicaţii analitice şi tehnologice. Una din aplicaţiile analitice este separarea diferitelor macromolecule, un aparat tipic fiind ilustrat de Fig. 28.12. În aplicaţiile tehnice se includ: vopsirea obiectelor cu picături de vopsea încărcate electric în aer şi cauciucarea electroforetică, adică depunerea de molecule de cauciuc încărcate pe anozi confecţionaţi într-o formă corespunzătoare cu produsul dorit (de exemplu mănuşi chirurgicale).

CREŞTEREA ŞI STRUCTURA SUPRAFEŢELOR SOLIDE

Se vor lua acum în consideraţie proprietăţile suprafeţelor solide. În acest subcapitol se va vedea cum se extind suprafeţele şi cum cresc cristalele şi se va începe prin ilustrarea structurii suprafeţelor solide, responsabile de cataliză. Reţinerea particulelor la o suprafaţă este numită **adsorbţie**. Substanţa care se adsoarbe este **adsorbatul**, iar materialul de bază este **adsorbantul (sorbentul)** sau **substratul**. Fenomenul invers adsorbţiei este numit **desorbţie**.

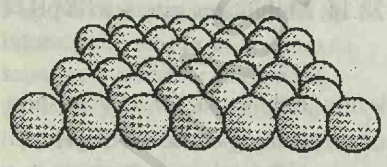


Fig. 28.13. O diagramă schematică a suprafeţei plane a unui solid. Acest model primitiv este demonstrat de imaginile obţinute prin microscopie de tunelare cu baleiaj (vezi Fig. 28.33).

28.8. Creşterea suprafeţelor

O imagine simplă a suprafeţei unui cristal perfect este ca o tavă cu portocale într-un magazin de fructe (Fig. 28.13). Se poate imagina o moleculă

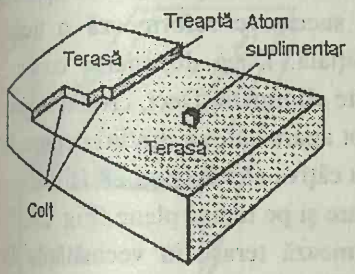


Fig. 28.14. Câteva tipuri de defecte care apar pe traseele perfecte ale suprafeţei. Defectele joacă un rol important în creşterea suprafeţei şi în cataliză.

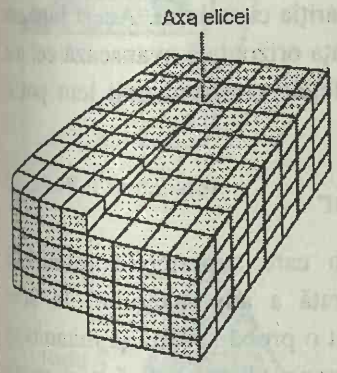


Fig. 28.15. O dislocaţie elicoidală apare în locul unde regiunea din cristal este deplasată la nivelul uneia sau mai multor celule elementare faţă de altă regiune. Despicarea se extinde pe axa elicoidală. Dislocaţia se roteşte în jurul axei elicei şi nu este anihilată.

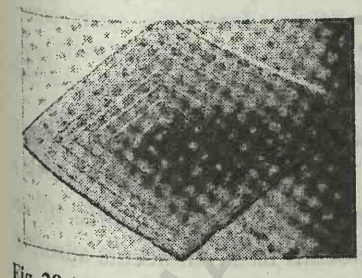


Fig. 28.16. O creştere în spirală rezultând din propagarea unei axe elicoidale este vizibilă clar în această fotografie a unui cristal de alcan (B.R.Jennings şi V.J.Morris, *Atoms in contact*, Clarendon Press, Oxford (1974); prin amabilitatea dr. A.J.Forty).

de gaz care ciocneşte suprafaţa, ca o minge de ping-pong ce ricoşează accidental peste portocale. Molecula pierde energie la ciocnire, dar există o probabilitate să scape de la suprafaţă, înainte să piardă suficient de multă energie pentru a fi captată. Acelaşi lucru este în mare parte valabil şi în cazul unui cristal ionic în contact cu o soluţie. Există un supliment mic de energie pentru un ion în soluţie pentru a pierde moleculele sale de solvatare şi a se plasa într-o poziţie expusă a suprafeţei. Variaţiile reale de energie şi de entropie (într-un cuvânt energia Gibbs) sunt totuşi greu de stabilit deoarece un ion interacţionează puternic cu alţi ioni aflaţi pe suprafaţa solidului şi pierde moleculele de hidratare când se reţine la suprafaţă.

Rolul defectelor

Mecanismul se schimbă atunci când suprafaţa prezintă defecte, pentru că atunci există protuberanţe de straturi incomplete de atomi sau molecule. Un defect tipic de suprafaţă este o **treaptă** între două straturi netede de atomi numite **terase** (Fig. 28.14). Un defect treaptă ar putea el însuşi să aibă defecte, când prezintă **colţuri**. Când un atom se plasează pe o terasă el este supus influenţei potenţialului intermolecular şi ar putea ocupa un loc într-o treaptă sau într-un colţ (scobitură). În loc să interacţioneze cu un singur atom de pe terasa netedă el interacţionează acum cu mai mulţi, şi deci interacţiunea poate fi suficient de intensă ca să fie captat. În acelaşi fel, când se depun ionii din soluţie, pierderea interacţiunii de solvatare este compensată de o puternică atracţie coulombiană între ionii veniţi şi câţiva ioni ai defectului de suprafaţă.

Dislocaţii

Nu toate tipurile de defecte conduc la o creştere masivă de suprafaţă. Dacă procesul de depunere în trepte sau în colţuri continuă, se ajunge la un stadiu în care este acoperită întreaga terasă inferioară. În acest moment au fost eliminate defectele de suprafaţă şi creşterea va înceta. Pentru continuarea creşterii este necesar un nou defect de suprafaţă care să se perpetueze pe măsura creşterii cristalului. Se va vedea că astfel de defecte sunt de tipul **dislocaţiilor**, respectiv discontinuităţi în regularitatea reţelei care există în masa cristalului. Un motiv pentru formarea lor poate fi acela că la creşterea bruscă a cristalului, particulele nu au avut timp să se aşeze în stări de cea mai joasă energie potenţială, fiind blocaţi în poziţia lor prin depunerea următorului strat.

Un tip special de dislocaţie este **dislocaţia elicoidală** prezentată în Fig. 28.15. Se imaginează o despicătură în cristal, în care particulele din stânga sunt deplasate în sus pe o distanţă de o celulă elementară. Celulele elementare formează acum o spirală continuă în jurul marginii despicăturii, care se numeşte **axa elicei**. Spirala în jurul axei ajunge până la vârful cristalului, unde dislocaţia se întrerupe şi ia forma unei rampe a spiralei.

Defectul de suprafaţă format de o dislocaţie elicoidală este o treaptă, pe

Fig. 28.17. Reţeaua de creştere în spirală este uneori ascunsă, deoarece terasele sunt ulterior completate prin depunerile ce urmează. Acesta este un aspect al cristalului de iodură de cadmiu (H.M.Rosenberg, *The solid state*, Clarendon Press, Oxford (1978)).

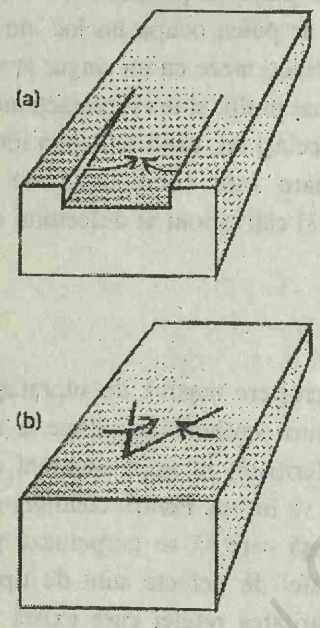


Fig. 28.18. Dislocaţiile elicoidale rotite invers pe aceeaşi suprafaţă duc la formarea teraselor. Sunt arătate cele patru faze ale unui ciclu de creştere. Depunerea ulterioară poate completa fiecare terasă.

cât posibil cu colţuri, unde poate apare creşterea. Noile particule se aşează în rânduri pe rampă şi mai multe rânduri succesive reformează o treaptă orientată sub un unghi faţă de poziţia iniţială. Dacă depunerea continuă, treapta se roteşte în jurul axei elicei şi nu este eliminată. Deci, creşterea poate continua un timp nedefinit. În acest mod pot apare câteva straturi depuse, iar muchiile spiralelor se pot deplasa mai sus cu câţiva atomi (Fig. 28.16).

Propagarea muchiilor spiralei poate apare şi pe terase plane (Fig. 28.17). Dacă depunerea se produce brusc, se formează terase în vecinătăţile din stânga şi din dreapta dislocaţiilor elicoidale (Fig. 28.18). Porţiunile succesive de atomi pot forma defecte orientate în sens contrar pe cercuri succesive, iar terasele formate se pot apoi umple prin depunere ulterioară pe muchiile lor, pentru a da plane de cristale.

Rapiditatea creşterii depinde de planul cristalin implicat, iar feţele cu creşterea *cea mai lentă* sunt hotărâtoare în apariţia cristalului. Acest fapt este explicat în Fig. 28.19, unde se vede că deşi faţa orizontală avansează cel mai rapid, ea îşi prelungeşte existenţa astfel că feţele crescând mai lent pot să reziste şi ele.

28.9. Compoziţia suprafeţelor

Prima etapă în înţelegerea modului în care suprafeţele catalizează reacţiile este de a caracteriza suprafaţa curată a adsorbantului. În acest context, "curat" înseamnă mult mai mult decât o probă spălată şi mânuită cu grijă. În condiţii normale, o suprafaţă este permanent bombardată cu particule de gaz, astfel că o suprafaţă proaspăt preparată este acoperită foarte repede. Se poate estima cât de repede, folosind teoria cinetică a gazelor şi expresia (ec. 24.3) care dă numărul de ciocniri pe unitatea de suprafaţă şi în unitatea de timp, dacă presiunea este p:

$$Z_W = \frac{p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \qquad (14a)$$

O formă practică a acestei ecuaţii este:

$$Z_W = (2{,}63\times10^{24}\ \mathrm{m^{-2}\,s^{-1}})\times\frac{p/\mathrm{Pa}}{\{(T/\mathrm{K})\times(M/\mathrm{g\,mol^{-1}})\}^{\frac{1}{2}}} \qquad (14b)$$

unde M este masa molară a gazului. Pentru aer ($M \approx 29$ g mol^{-1}) la 1 atm şi 25°C frecvenţa de ciocnire este 3×10^{27} m^{-2} s^{-1}. Deoarece 1 m^2 de suprafaţă a unui metal constă în circa 10^{19} atomi, fiecare atom este lovit de circa 10^8 ori în fiecare secundă. Chiar dacă numai puţine ciocniri lasă o moleculă adsorbită pe suprafaţă, timpul în care o suprafaţă proaspăt preparată rămâne curată este foarte scurt.

Tehnici de vid înaintat

Calea evidentă de păstrare a suprafeţelor curate este de a reduce presiunea. Când presiunea este redusă la 100 μPa (într-un sistem simplu de vidare) frecvenţa de ciocnire scade la circa 10^{18} m^{-2} s^{-1}, corespunzând la o

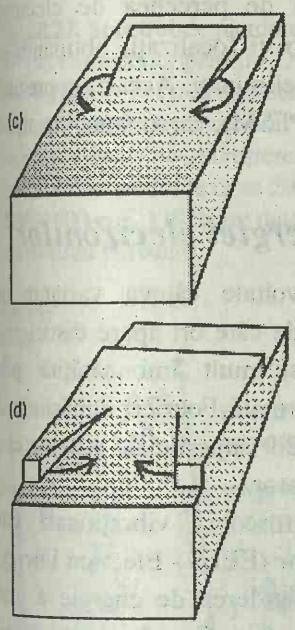


Fig. 28.18 (Continuare)

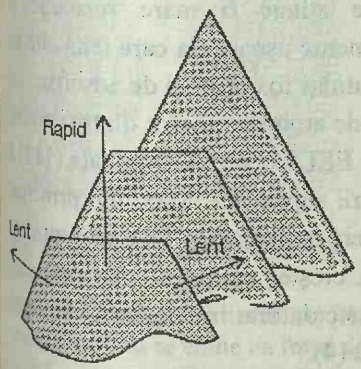


Fig. 28.19. Feţele cu o creştere lentă ale unui cristal controlează aspectul final al cristalului. Sunt arătate trei etape succesive ale creşterii.

lovitură pe un atom de suprafaţă la fiecare 0,1 s. În cele mai multe experimente cu tehnici de **vid ultraînalt** (UHV) se lucrează cu presiuni de circa 0,1 μPa (10^{-9} Torr, când $Z_W = 10^{15}$ m^{-2} s^{-1}) în mod obişnuit, sau de 1 nPa (10^{-11} Torr, când $Z_W = 10^{13}$ m^{-2} s^{-1}) în cazuri speciale. Aceste frecvenţe de ciocnire corespund la o lovire a fiecărui atom de suprafaţă la fiecare 10^4-10^6 secunde, sau aproximativ o dată pe zi.

Montajul experimental al unui aparat tipic de vid ultraînalt asigură ca partea evacuată să fie încălzită la 200-300°C timp de câteva ore pentru a îndepărta moleculele de gaz de la pereţi. Toate racordurile şi sudurile sunt metalice pentru a preveni contaminarea de la unsori. Proba este de obicei în formă de folie subţire, filament sau este punctiformă. Atunci când interesează rolul planelor cristaline specifice, proba este un monocristal cu o faţă clivată proaspăt. Curăţirea iniţială a suprafeţei este realizată fie prin încălzire electrică, fie prin bombardarea cu ioni gazoşi acceleraţi. Ultimul procedeu necesită multă precauţie, deoarece bombardamentul cu ioni poate sfărâma structura suprafeţei şi o poate transforma într-un amestec amorf de atomi. Este necesară apoi recoacerea la temperatură înaltă, pentru a reface suprafaţa într-o stare ordonată.

Tehnici de ionizare

Compoziţia suprafeţei poate fi determinată printr-o varietate de tehnici de ionizare. Aceleaşi tehnici se pot folosi pentru detectarea oricărei impurităţi rămase după curăţire şi a straturilor de substanţe adsorbite în timpul experimentului. Caracteristica lor comună este că **adâncimea de extracţie** a electronilor, adică adâncimea maximă de la care pot fi eliberaţi electronii, are valori în domeniul 0,1 - 1,0 nm, ceea ce asigură numai contribuţia speciilor de suprafaţă.

Una din tehnicile care pot fi folosite este spectroscopia fotoelectronică (§17.8), numită uzual în studiile de suprafeţe **spectroscopie de fotoemisie.** Se pot folosi raze X sau radiaţii puternic ionizante în ultraviolet, tehnicile notându-se X - PES (X - Rays Photoemission Spectroscopy) şi UV - PES (UV - Photoemission Spectroscopy). Tehnica X - PES (care examinează energiile de legătură din nivelele interioare) pare a fi mai bună decât UV - PES pentru analiza compoziţiei, deoarece este capabilă să detecteze materialele prezente în urme (Fig. 28.20). Tehnica UV - PES, care examinează electronii de valenţă expulzaţi este mai adecvată pentru stabilirea caracteristicilor legăturilor şi detalii ale structurii învelişului de electroni de valenţă ale substanţelor de pe suprafaţă. Utilitatea sa constă în capacitatea de a evidenţia ce orbitali ai adsorbatului sunt implicaţi în legătura cu substratul. De exemplu, diferenţa principală între rezultatele PES referitoare la benzen liber şi benzen adsorbit pe paladiu, constă în energiile electronilor π. Această diferenţă se interpretează prin aşezarea paralelă pe suprafaţă a moleculelor de C_6H_6 şi atracţia prin orbitalii π. În contrast, piridina este cunoscut că se plasează mai mult sau mai puţin perependicular pe suprafaţă, iar ataşarea la

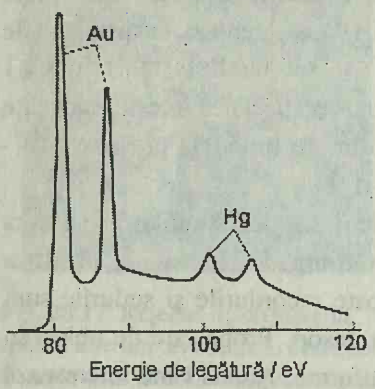


Fig. 28.20. Spectrul de emisie fotoelectronică de raze X al unei probe de aur contaminat cu un strat superficial de mercur (M.W.Roberts şi C.S.McKee, *Chemistry of the metal-gas interface*, Oxford (1978)).

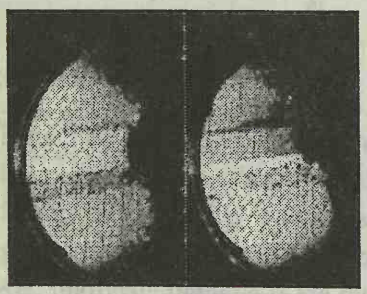
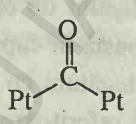


Fig. 28.21. Imagini de spectromicroscopie fotoelectronică a unei diode de siliciu secţionate (stânga) nepolarizată şi (dreapta) polarizată invers cu –30 V (fotografie obţinută de Prof. D.W.Turner). Tehnica permite detecţia regiunilor din probă cu compoziţii diferite şi poate fi folosită, ca şi în cazul de faţă, pentru controlul regiunilor care apar la modificarea probei.



4

aceasta se realizează prin legatura σ formată de perechea de electroni neparticipanţi de la azot. Electronii expulzaţi pot fi focalizaţi, obţinându-se astfel o imagine a suprafeţei de la care ei au fost eliminaţi. Aceasta reprezintă tehnica **spectromicroscopiei fotoelectronice** (PESM), iar o imagine tipică obţinută este arătată în Fig. 28.21.

Spectroscopia de pierdere a energiei electronilor

Pentru studiul adsorbaţilor au fost dezvoltate câteva variante de spectroscopie vibraţională, care evidenţiază ori de câte ori apare disocierea. Spectroscopia în infraroşu şi Raman a fost mult îmbunătăţită prin perfecţionarea laserilor şi a tehnicilor de transformată Fourier, depăşindu-se dificultăţile de intensităţi joase datorită acoperirilor superficiale scăzute care se întâlnesc în mod obişnuit în condiţiile de laborator.

O variantă hibridă între PES şi spectroscopia vibraţională este **spectroscopia de pierdere a energiei electronilor** (EELS - Electron Energy-Loss Spectroscopy), în care este înregistrată pierderea de energie a unui fascicul de electroni, când sunt reflectaţi de o suprafaţă. Ca şi în spectroscopia Raman optică, spectrul pierderii de energie poate fi interpretat în termenii spectrului vibraţional al adsorbatului. Se atinge o mare rezoluţie şi sensibilitate, iar tehnica este sensibilă la elemente uşoare (la care tehnicile de raze X nu sunt sensibile). Pot fi detectate cantităţi foarte mici de adsorbat, iar într-o lucrare s-a reuşit detectarea a circa 48 de atomi de fosfor dintr-o probă. Figura 28.22 arată, spre exemplu, rezultatele EELS pentru CO pe faţa (111) a unui cristal de Pt, în timpul creşterii acoperirii suprafeţei. Maximul principal de la peste 100 meV rezultă din ataşarea perpendiculară a CO pe suprafaţa unui singur atom de Pt. Cu cât acoperirea creşte, maximul mai mic care urmează creşte în intensitate. Acest maxim este datorat moleculei CO ataşată ca o punte între doi atomi de Pt, ca în schema (4).

Spectroscopia electronică Auger

O tehnică foarte importantă, care este larg utilizată în industria microelectronică este **spectroscopia electronică Auger. Efectul Auger** este reprezentat de emisia unui al doilea electron după ce radiaţia de energie înaltă l-a expulzat pe primul. La îndepărtarea primului electron rămâne un gol într-un orbital de joasă energie, iar un electron superior ocupă acest gol. Energia care se eliberează poate genera radiaţie, numită **fluorescenţă de raze X** (Fig. 28.23a), sau poate expulza un al doilea electron (Fig. 28.23b). Cel de-al doilea proces implică electronul secundar al efectului Auger. Energiile electronilor secundari sunt caracteristice materialului prezent, astfel că efectul Auger efectiv ia amprenta probei (Fig. 28.24). În practică spectrul Auger este uzual obţinut prin iradierea probei cu un fascicul de electroni şi mai puţin cu radiaţie electromagnetică.

BCU IAŞI CENTRUL VECHI SALA BRAY

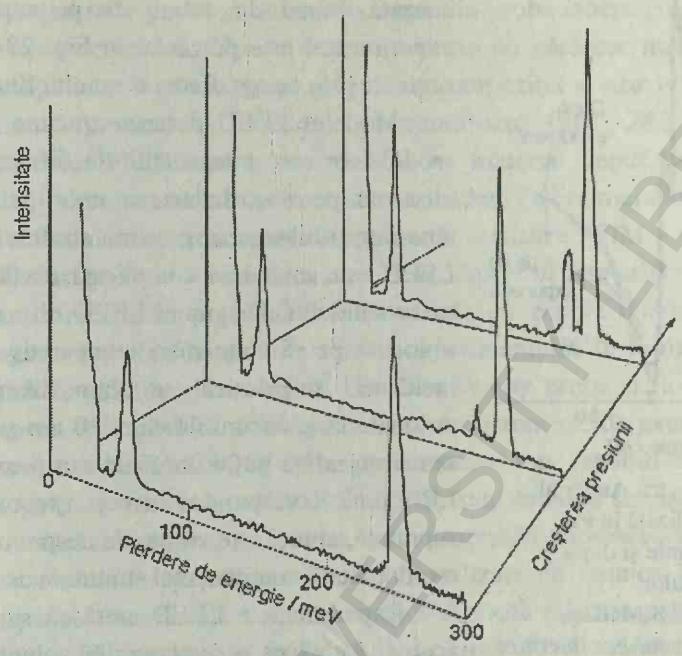


Fig. 28.22. Spectrul de pierdere a energiei electronilor pentru CO adsorbit pe Pt (111). Sunt arătate rezultatele pentru trei presiuni diferite şi este de notat creşterea maximului secundar la circa 200 MeV (1600 cm^{-1}) (Spectre datorate profesorului H.Ibach).

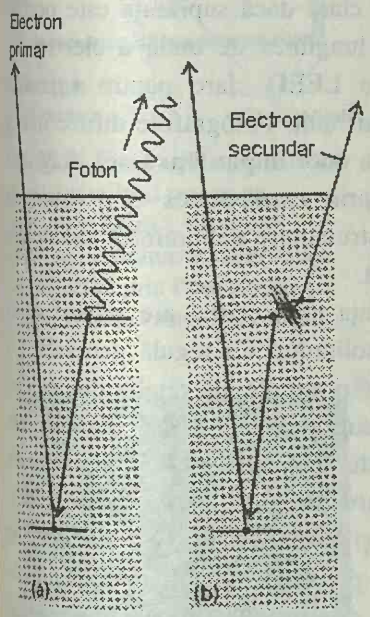


Fig. 28.23. Când este eliminat un electron dintr-un solid (a), în orbitalul vacant cade alt electron de energie înaltă şi se emite un foton de raze X, producând fluorescenţă de raze X. Alternativ, (b), electronul căzut în orbital poate ceda energia sa altui electron, care este expulzat în efectul Auger.

Această tehnică, cunoscută sub numele de **spectroscopie cu structură fină de absorbţie de raze X cu extinderea suprafeţei** (SEXAFS - Surface-Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy), utilizează radiaţia X intensă de la surse sincrotron (§16.1). Tehnica mai utilizează oscilaţiile absorbanţei în raze X, care sunt observate în porţiunea de înaltă frecvenţă a limitei de absorbţie (începutul unei benzi de absorbţie de raze X) a unei substanţe. Această tehnică rezultă din interferenţa mecanic-cuantică dintre funcţia de undă a unui electron fotoemis şi componentele acelei funcţii de undă a electronului, care sunt difuzate de atomii vecini. Dacă undele interferă distructiv, atunci fotoelectronul apare cu o probabilitate scăzută şi absorbţia de raze X este corespunzător mai mică. Dacă undele interferă constructiv, atunci amplitudinea fotoelectronului este mărită, electronul are o probabilitate mai mare de apariţie şi, corespunzător, adsorbţia de raze X este mai mare. Prin urmare, oscilaţiile conţin informaţii despre numărul şi distanţa între atomii învecinaţi. Astfel de studii arată că o suprafaţă a unui solid este mult mai plastică decât s-a crezut anterior şi că ea suferă o rearanjare, ca răspuns la prezenţa substanţelor adsorbite. Un exemplu este dat de Fig. 28.25, care arată cum este restructurată suprafaţa paladiului în diferite moduri şi la diferite temperaturi, precum şi la acoperirea suprafeţei cu CO.

Difracţia de electroni de joasă energie

O tehnică ce furnizează foarte multe informaţii pentru determinarea aranjării atomilor din apropierea suprafeţei este **difracţia de electroni de joasă energie** (LEED - Low-Energy Electron Diffraction). Această tehnică este de fapt o difracţie de electroni (§21.10), dar proba este acum suprafaţa unui solid. Utilizarea electronilor de joasă energie asigură ca difracţia să fie

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

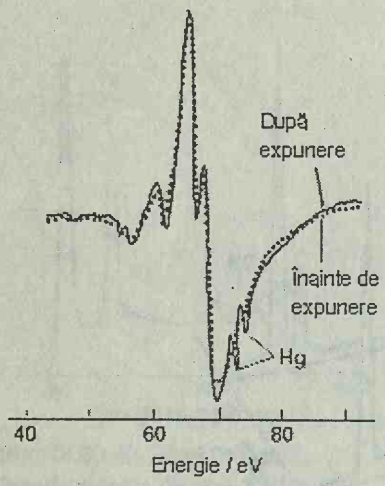


Fig. 28.24. Un spectru Auger al aceleiaşi probe utilizată în Fig. 28.20, realizat înainte şi după depunerea mercurului (M.W.Roberts şi C.S.McKee, *Chemistry of the metal-gas interface*, Oxford (1978)).

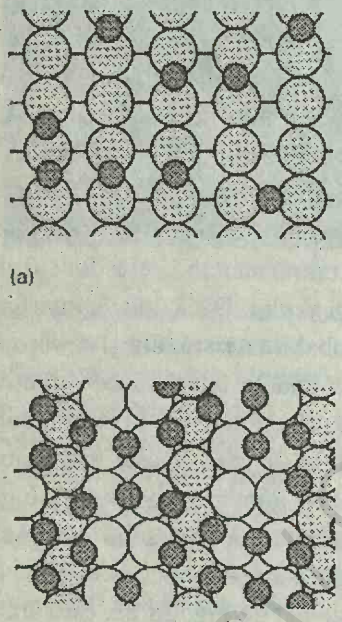


Fig. 28.25. Restructurarea unei suprafeţe care însoţeşte uneori chemosorbţia. Diagramele ilustrează schimbările care apar când CO se adsoarbe pe faţa (110) a paladiului. (a) Structura suprafeţei este neschimbată până la 0,3 monostraturi. (b) O structură metastabilă produsă la temperaturi joase, când suprafaţa este saturată.

cauzată numai de atomii de pe suprafaţă sau din apropiere. Montajul experimental este prezentat în Fig. 28.26, iar mostre reprezentative LEED, obţinute prin fotografierea ecranului fluorescent, sunt arătate în Fig. 28.27.

Modelul LEED descrie structura bidimensională a suprafeţei. Studiul modului în care intensităţile de difracţie depind de energia fasciculului de electroni permite deducerea unor detalii despre aranjarea pe verticală a atomilor şi măsurarea grosimii stratului superficial, dar interpretarea datelor LEED este mult mai complicată decât interpretarea datelor de raze X din masa solidului. Diagrama LEED este mai clară dacă suprafaţa este perfect ordonată pe distanţe mari comparativ cu lungimea de undă a electronilor incidenţi. În practică, se obţin diagrame LEED clare pentru suprafeţe ordonate la adâncimi de circa 20 nm şi mai mult. Fotografiile difuze indică sau o suprafaţă puţin ordonată sau prezenţa unor impurităţi. Dacă diagrama LEED nu corespunde formei aşteptate prin extrapolarea din volum la suprafaţă, atunci este vorba sau despre o restructurare a suprafeţei, sau despre o ordonare în aranjamentul stratului adsorbit.

Experimentele LEED arată că suprafaţa unui cristal are rareori exact aceeaşi formă ca o secţiune din volumul solidului. Ca regulă generală, s-a găsit că suprafeţele de metal sunt fragmentări simple ale reţelei din volum, dar distanţa dintre stratul de atomi de la suprafaţă şi cel de dedesubt este scurtată cu circa 5%. În general, semiconductorii au suprafeţe restrucurate până la o adâncime de câteva straturi. Restructurarea apare în solide ionice. De exemplu, în fluorura de litiu, ionii Li^+ şi F^- din apropierea suprafeţei se plasează aparent pe plane puţin diferite. Se poate obţine un exemplu real de detaliu din tehnica LEED performantă (în special ATLEED, unde prefixul AT semnifică un "tensor automat" şi defineşte o manieră specifică de operare computerizată a datelor); Fig. 28.28 arată un exemplu pentru CH_3C– (etilidină) adsorbită pe un plan (111) al rodiului.

Prezenţa teraselor, treptelor şi scobiturilor pe o suprafaţă se evidenţiază prin semnale LEED şi se pot estima densităţile lor (numărul de defecte pe unitatea de suprafaţă). În Fig. 28.29 sunt date trei exemple despre modul în care treptele şi adânciturile afectează imaginile. Probele folosite s-au obţinut prin clivajul unui cristal la diferite unghiuri faţă de planul atomilor. Când tăierea este paralelă la acest plan, se produc numai terase, în timp ce densitatea treptelor creşte când unghiul tăieturii creşte. Observarea structurii suplimentare din diagramele LEED, nu numai a petelor, arată că treptele sunt aranjate regulat.

Microscopia de câmp de emisie şi de ionizare

Până recent, cele mai spectaculoase imagini ale structurii suprafeţei erau obţinute prin două tehnici relativ apropiate.

În **microscopia de câmp de emisie** (FEM - Field Emission Microscopy), proba are forma unui filament cu un vârf ascuţit şi închis într-o cameră prevăzută cu un ecran fluorescent. Când se aplică o diferenţă mare de

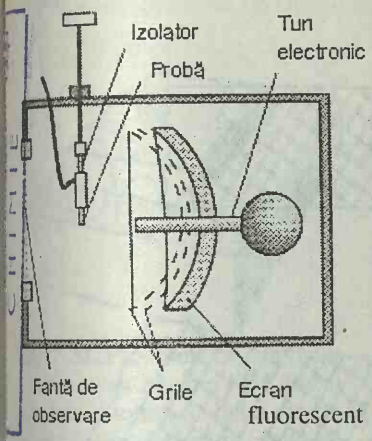


Fig. 28.26. Diagramă schematică a aparatului utilizat pentru un experiment LEED. Electronii difractaţi de straturile superficiale sunt detectaţi prin fluorescenţa pe care ei o produc asupra ecranului.

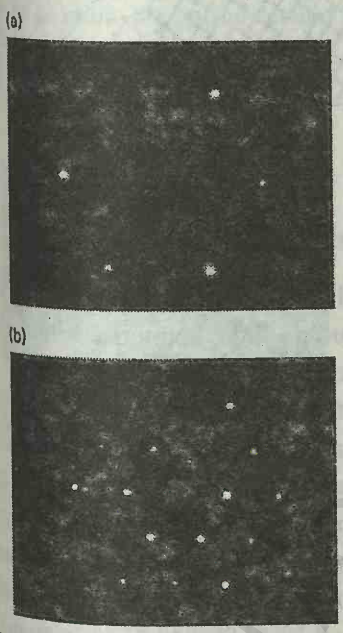


Fig. 28.27. Fotografii LEED: (a) o suprafaţă curată de platină, (b) după expunerea sa în propină, $CH_3C{\equiv}CH$ (fotografii obţinute de la prof. G.A.Samorjai).

potenţial între probă şi ecran, electronii din probă izbesc ecranul, producând un spot de lumină. Uşurinţa cu care electronii părăsesc metalul depinde de variaţia lucrului de extracţie (§11.1) cu compoziţia şi structura suprafeţei, iar ecranul prezintă o imagine corespunzătoare (Fig. 28.30). Modificarea spectrului FEM când se lucrează cu un material depus, poate fi utilizată pentru detectarea locurilor în care atomii aderă cu cea mai mare probabilitate.

Tehnica **microscopiei de câmp de ionizare** (FIM - Field Ionization Microscopy) este o perfecţionare a FEM. Aparatul este principial asemănător, dar diferenţa de potenţial este inversată, cu ecranul fluorescent polarizat negativ faţă de filament. În timpul experimentului se introduce o cantitate mică de gaz (de obicei heliu). Un atom loveşte proba şi ricoşează sărind pe terasele sale până când loveşte un atom proeminent, de exemplu unul de pe muchie (vezi Fig. 28.31). Atomii proeminenţi sunt capabili să ionizeze atomii de gaz, iar ionii pozitivi de He^+ formaţi sunt imediat smulşi de diferenţa de potenţial şi îndreptaţi spre ecran, unde generează fluorescenţă prin ciocnire.

Rezoluţia spaţială care poate fi realizată cu tehnica FIM depinde de mişcarea transversală a ionilor de gaz. Această mişcare poate fi redusă prin răcirea filamentului la temperaturi de circa 20 K, când rezoluţia este de ordinul dimensiunilor atomice, astfel că se poate discerne poziţia atomilor individuali (Fig. 28.32). Această descriere remarcabilă a suprafeţei, în care spoturile mici luminoase sunt cauzate de atomii teraselor individuale, demonstrează perfecţiunea acestei tehnici. Nu trebuie uitate totuşi limitările sale. Mai întâi, ionizarea se produce în mod inegal la diferiţi atomi şi astfel, mulţi atomi de pe suprafaţă şi chiar de pe muchii, sunt insuficient expuşi pentru a produce ionizarea, rămânând astfel invizibili. În al doilea rând, proba trebuie să fie în formă de filament cu vârf, şi să fie compusă dintr-un material destul de dur pentru a rezista la câmpurile electrice foarte înalte necesare. Cu toate aceste limitări, tehnica FIM este remarcabilă pentru capacitatea sa de a vizualiza poziţiile atomilor individuali.

O perfecţionare elegantă a tehnicii FIM identifică atomii individuali de pe o suprafaţă curată. Tehnica **FIM cu sondă atomică** (atom-probe FIM) reprezintă ultima noutate în chirurgie. Astfel, imaginea FIM a unui atom adsorbit este adusă să coincidă cu un orificiu în ecranul fluorescent. Se îndepărtează gazul ce produce imaginea, iar un impuls de potenţial smulge atomul (sub formă de ion). Acesta se deplasează în aceeaşi direcţie cu ionii de gaz şi trece prin orificiul din ecran, fiind identificat de un spectrometru de masă plasat în faţa ecranului.

În afară de faptul că este o tehnică analitică avansată (deoarece se identifică exact atomul şi se ştie unde se află el în probă), se pot observa procese la scară atomică. De exemplu, se pot observa impulsuri de analiză care durează circa 2 ns şi în timpul cărora se evaporă circa 10 straturi atomice. Acestea corespund la o viteză de evaporare echivalentă cu subţierea suprafeţei de circa 1 ms^{-1}.

BCU IAŞI

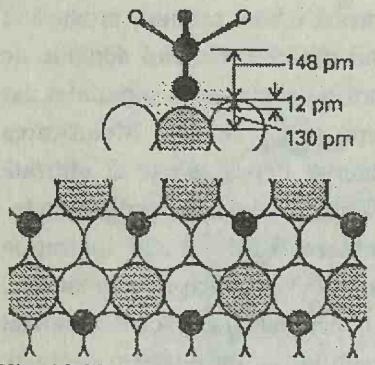


Fig. 28.28. Structura unei suprafeţe apropiate de punctul de aderenţă a CH_3C– la suprafaţa (111) a rodiului la 300 K, precum şi schimbările de poziţii ale atomilor de metal care însoţesc chemosorbţia.

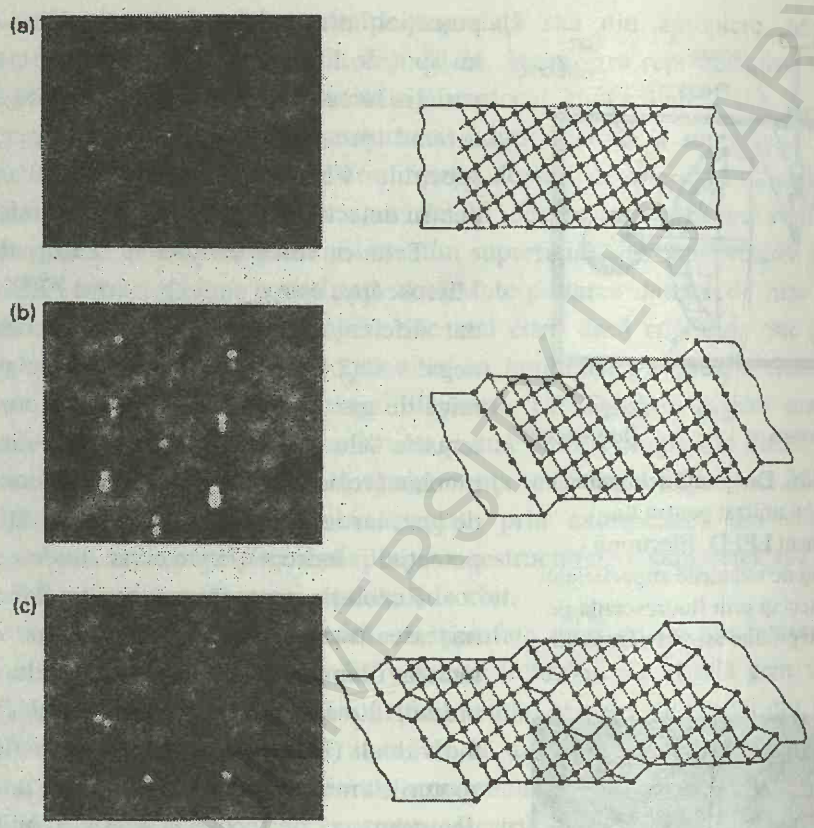


Fig. 28.29. Spectrele LEED pot fi folosite pentru aprecierea densităţii defectelor pe suprafaţă. Fotografiile corespund suprafeţei de platină cu: (a) densitate mică de defecte, (b) trepte regulate principial separate prin circa 6 atomi, şi (c) trepte regulate, cu scobituri (fotografii primite de la prof. G.A.Samorjai).

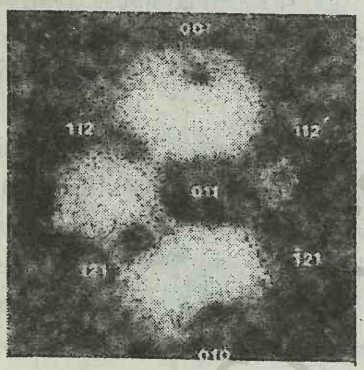


Fig. 28.30. Fotografie de câmp de emisie a unui filament de wolfram cu rază de 210 nm şi atribuirea feţelor cristalului expus (M.Prutton, *Surface Physics*, Clarendon Press, Oxford (1975)).

Microscopie tunelară cu baleiaj

Microscopul tunelar cu baleiaj (STM - Scanning-Tunneling Microscope), realizat în jurul anului 1980, a făcut posibilă obţinerea celei mai perfecţionate imagini a suprafeţelor şi adsorbaţilor de pe acestea.

Componenta centrală a microscopului este un ac de platin-rodiu, care se baleiază de-a lungul probei. Acul este ataşat la un cilindru din ceramică piezoelectrică, ce se dilată şi se contractă ca răspuns la un curent electric. Când vârful acului este foarte apropiat de suprafaţă, electronii tunelează prin spaţiu şi modifică diferenţa de potenţial. Aparatura electronică de control este concepută astfel ca să menţină o diferenţă de potenţial constantă prin spaţiul dintre ac şi probă, trecând un curent prin ceramică, ce păstrează mărimea acestui spaţiu constantă. Echipamentul înregistrează curentul necesar şi îl converteşte, rezultând distanţa de la vârful acului la suprafaţă. Deoarece posibilitatea de tunelare este foarte sensibilă la variaţia distanţei (§12.3), microscopul poate detecta variaţii foarte fine, la scară atomică, ale proeminenţelor pe suprafaţă. Un exemplu de astfel de imagine obţinută pe o suprafaţă curată este arătat în Fig. 28.33, unde proeminenţa este numai un atom scos în evidenţă. O demonstraţie spectaculoasă a performanţelor acestei tehnici pentru vizualizarea speciilor adsorbite este arătată în Fig. 28.34, care prezintă o singură moleculă adsorbită pe o suprafaţă.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

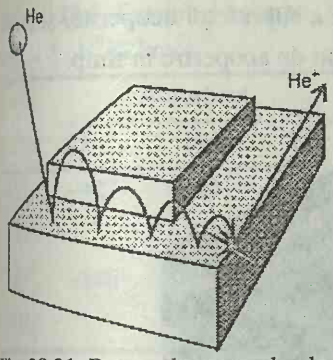


Fig. 28.31. Procesele ce conduc la obţinerea unei imagini FIM a unei suprafeţe. Atomul de heliu migrează sărind pe suprafaţă până când este ionizat la un atom expus şi este expulzat datorită potenţialului aplicat din exterior. (Mişcarea prin ricoşare nu se datorează gravitaţiei, ci potenţialului intermolecular).

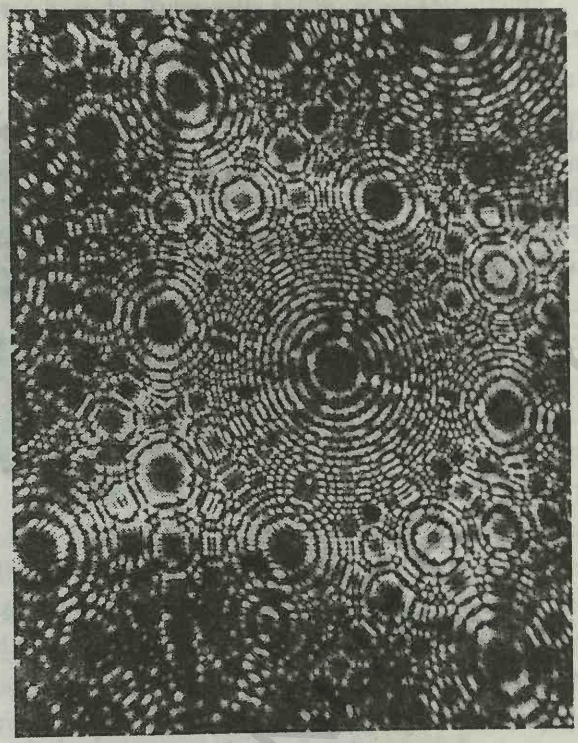


Fig. 28.32. O imagine FIM a unei probe de iridiu, prezentând detalii ale feţelor expuse de cristal (fotografii ale prof. E.W.Müller).

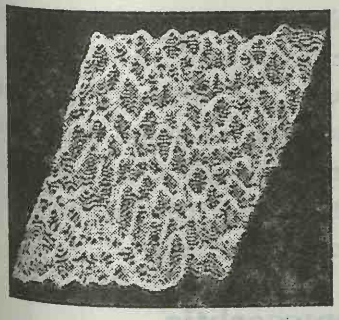


Fig. 28.33. Tipul de imagine care poate fi obţinută cu microscopul tunelar cu baleiaj. Proba este o suprafaţă de siliciu, iar proeminenţa este un atom scos în relief (Sang-il Park şi C.F.Quaite).

Tehnici cu fascicule moleculare

În timp ce multe studii importante au fost realizate simplu, prin expunerea suprafeţei la un gaz, cercetarea modernă este perfecţionată prin utilizarea tehnicilor cu fascicule moleculare. Un avantaj este că poate fi cercetată structura planelor cristaline specifice, prin direcţionarea acestor fascicule asupra unei suprafeţe orientate, cu densităţi cunoscute de defecte (trepte şi scobituri), măsurate în prealabil prin tehnica LEED. În plus, dacă substanţa adsorbită reacţionează pe suprafaţă, pot fi analizaţi produşii (şi distribuţiile lor la diferite unghiuri) prin smulgerea lor de pe suprafaţă si utilizarea unui spectrometru de masă. Alt avantaj este că poate fi determinat timpul de deplasare al particulei şi interpretat în termenii timpului de staţionare pe suprafaţă. În acest mod, poate fi realizată o imagine detaliată a proceselor ce au loc în timpul reacţiilor chimice pe suprafaţă.

ADSORBŢIA

Extinderea acoperirii suprafeţei este în mod obişnuit exprimată prin gradul de acoperire θ:

$$\theta = \frac{\text{Numărul de poziţii de adsorbţie ocupate}}{\text{Numărul de poziţii de adsorbţie disponibile}} \qquad (15)$$

Gradul de acoperire (fracţia de acoperire) este adesea exprimată în funcţie de volumul adsorbit, ca $\theta = V/V_\infty$, unde V_∞ este volumul de substanţă adsorbită corespunzând unui monostrat complet de acoperire. Viteza de

adsorbţie, $d\theta/dt$, reprezintă viteza de creştere a suprafeţei acoperite, şi poate fi determinată prin observarea variaţiei gradului de acoperire în timp.

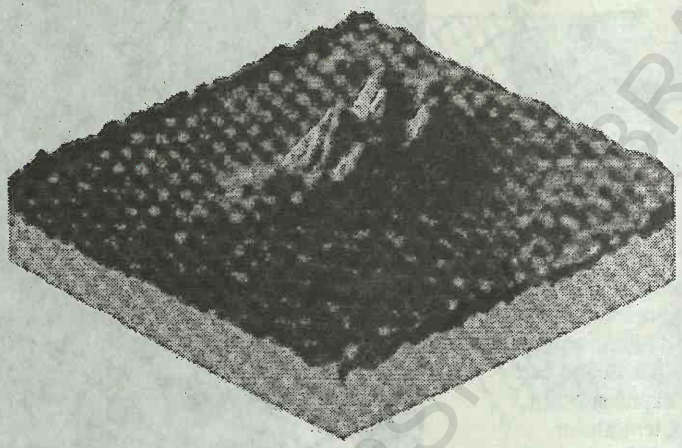


Fig. 28.34. O imagine prin microscopie tunelară cu baleiaj a unei molecule de cristal lichid (5-nonil-2-nonoxil fenil pirimidină) adsorbită pe o suprafaţă de grafit (J.S.Foster şi colab. *Nature*, **338**, 137 (1988).)

Printre tehnicile principale de măsurare a $d\theta/dt$ se numără şi tehnicile de curgere continuă, în care proba însăşi acţionează ca o pompă, datorită colectării particulelor dintr-un gaz. O tehnică utilizată în mod obişnuit constă deci în măsurarea vitezei de curgere a gazului la intrarea şi la ieşirea din sistem; diferenţa reprezintă viteza de reţinere a gazului de către probă. Integrarea acestei viteze ne dă gradul de acoperire la un moment dat. În **tehnica desorbţiei fulger** ("flash desorption"), proba este încălzită brusc (electric), iar creşterea de presiune obţinută este interpretată în termenii cantităţii iniţiale de probă. Interpretarea poate fi ambiguă, datorită desorbţiei unui compus (de exemplu, WO_3 se desoarbe din oxigenul reţinut pe wolfram). **Tehnica gravimetrică** poate fi de asemenea folosită, şi constă în cântărirea probei pe o microbalanţă în timpul experimentului. În cazul utilizării **izotopilor radioactivi**, se măsoară radioactivitatea probei după expunerea suprafeţei la un gaz izotopic de compoziţie cunoscută.

28.10. Adsorbţia fizică şi chemosorbţia

Moleculele şi atomii pot fi reţinuţi la suprafaţă în două moduri. În **adsorbţia fizică** (**fizisorbţia**, abreviere de la "adsorbţie fizică"), există interacţiuni van der Waals (spre exemplu, interacţiuni de dispersie sau dipolare) între substrat şi substanţa adsorbită. Interacţiunile van der Waals sunt de distanţă lungă, dar sunt slabe, astfel că energia degajată când este fizisorbită o particulă este de acelaşi ordin de mărime cu entalpia de condensare. Astfel, pot fi adsorbite mici cantităţi de energie ca vibraţii ale reţelei cristaline şi pot fi disipate ca mişcare termică; o moleculă care ricoşează pe suprafaţă, va pierde treptat energia şi în final se va adsorbi, întregul proces fiind denumit **acomodare**. Entalpia de adsorbţie fizică poate fi măsurată înregistrând variaţia temperaturii la o probă de capacitate calorică cunoscută; valori tipice sunt de circa 20 kJ mol^{-1} (tabelul 28.2). Această variaţie mică de entalpie este insuficientă pentru a duce la ruperea legăturilor, astfel că o moleculă fizisorbită îşi păstrează identitatea sa, deşi ar putea fi

Tabelul 28.2. Entalpiile observate, maxime, de adsorbţie fizică $\Delta_{ad}H^{\theta}$ /(kJ mol^{-1})

CH_4	−21
H_2	−84
H_2O	−59
N_2	−21

Tabelul 28.3. Entalpii de chemosorbţie $\Delta_{ad}H^{\theta}$/(kJ mol^{-1})

	Adsorbent		
	Cr	Fe	Ni
CH_4	−427	−285	−243
CO		−192	
H_2	−188	−134	
NH_3		−188	−155

distorsionată de prezenţa suprafeţei adsorbantului.

În cazul **chemosorbţiei** (abreviere de la "adsorbţie chimică"), particulele se reţin la suprafaţă formând o legătură chimică (obişnuit, covalentă) şi tind să găsească acele poziţii care maximizează cifra lor de coordinare cu substratul. Entalpia de chemosorbţie este mult mai mare decât aceea pentru adsorbţie fizică, iar valorile reprezentative sunt de ordinul a 200 kJ mol^{-1} (tabelul 28.3). O moleculă chemisorbită poate fi desprinsă la apropierea unor valenţe nesatisfăcute ale atomilor superficiali, astfel că existenţa fragmentelor moleculare pe suprafaţă ca rezultat al chemosorbţiei este un motiv care arată de ce suprafeţele solide catalizează reacţiile chimice.

Cu excepţia unor cazuri speciale, chemosorbţia este exotermă. Un proces spontan necesită o valoare ΔG negativă. Deoarece este redusă libertatea de translaţie a substanţei adsorbite, ΔS este negativă. În consecinţă, pentru ca $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ să fie negativă, trebuie ca ΔH să fie negativă (şi deci procesul este exoterm). Pot apare excepţii dacă substanţa adsorbită se disociază sau dacă are o mobilitate translaţională pe suprafaţă. De exemplu, H_2 se adsoarbe endoterm pe sticlă, deoarece există o mare creştere a entropiei de translaţie însoţind disocierea moleculelor în atomi, ceea ce îi face să se deplaseze destul de liber pe suprafaţă. În acest caz, variaţia de entropie în procesul $H_2(g) \rightarrow 2H$(sticlă) este suficient de pozitivă pentru a depăşi mica variaţie pozitivă de entalpie.

Se obişnuieşte ca testul principal pentru a distinge între chemosorbţie şi fizisorbţie să fie valoarea entalpiei de adsorbţie. Se consideră semnificative pentru fizisorbţie valori mai puţin negative decât −25 kJ mol^{-1}, iar valori mai negative decât circa −40 kJ mol^{-1} sunt caracteristice pentru chemosorbţie. Deşi simplu, acest criteriu, totuşi, nu este întotdeauna de încredere, astfel că acum sunt disponibile tehnici spectroscopice pentru identificarea speciilor adsorbite.

Entalpia de adsorbţie depinde de gradul de acoperire a suprafeţei, în principal din cauza interacţiunii dintre particulele adsorbite. Dacă particulele se resping (cum este cazul CO pe paladiu), entalpia de adsorbţie devine mai puţin negativă pe măsură ce creşte acoperirea. În plus, studii prin tehnica LEED au arătat că astfel de specii se ataşează pe suprafaţă într-un mod dezordonat, până când necesităţile de împachetare determină ordonarea. Dacă particulele adsorbite se atrag una cu alta (cum este cazul O_2 pe wolfram), atunci ele tind să se aglomereze în insule, iar creşterea apare la marginile acestora. Aceste particule adsorbite prezintă de asemenea tranziţii ordine-dezordine, când sunt încălzite suficient ca mişcarea termică să depăşească interacţiunile particulă-particulă, dar nu atât de mult încât să producă desorbţia.

28.11. Izoterme de adsorbţie

Gazul liber şi gazul adsorbit sunt într-un echilibru dinamic, iar gradul de acoperire a suprafeţei depinde de presiunea gazului în contact cu adsorbantul.

BCU IASI / CENTRUL DE CARTE

Variaţia lui θ cu presiunea la o temperatură dată reprezintă **izoterma de adsorbţie**.

Izoterma Langmuir

Cea mai simplă izotermă se bazează pe următoarele trei ipoteze:

(1) Adsorbţia nu se mai produce după acoperirea cu un strat monomolecular.
(2) Toate poziţiile sunt echivalente energetic şi suprafaţa este uniformă (adică suprafaţa este perfect plană la scară microscopică).
(3) Capacitatea unei molecule de a se adsorbi la o poziţie dată este independentă de ocuparea poziţiilor învecinate.

Echilibrul dinamic este:

$$A(g) + M(\text{suprafaţă}) \rightleftharpoons AM\ (\text{suprafaţă})$$

având constantele de viteză k_a pentru adsorbţie şi k_d pentru desorbţie. Viteza de variaţie a acoperirii suprafeţei datorită adsorbţiei este proporţională cu presiunea parţială p a lui A şi cu numărul de poziţii vacante, $N(1 - \theta)$, unde N este numărul total de poziţii; deci:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a pN(1-\theta)$$

Viteza de variaţie a lui θ datorită desorbţiei este proporţională cu numărul de specii adsorbite, $N\theta$:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N\theta$$

La echilibru, viteza netă de adsorbţie este zero, iar rezolvarea cu explicitarea expresiei lui θ dă **izoterma Langmuir**:

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \qquad \text{unde } K = \frac{k_a}{k_d} \tag{16}$$

Exemplul 28.3. *Utilizarea izotermei Langmuir*

Se dau datele de mai jos pentru adsorbţia CO pe cărbune activ la 273 K. Să se arate că se verifică izoterma Langmuir şi să se calculeze constanta K şi volumul corespunzător unei acoperiri complete. În fiecare caz, V a fost corectat pentru presiunea de 1 atm.

p/Torr	100	200	300	400	500	600	700
V/cm^3	10,2	18,6	25,5	28,4	36,9	41,6	46,1

Metoda. Din ecuaţia 16,

$$Kp\theta + \theta = Kp$$

cu $\theta = V/V_\infty$, unde V_∞ reprezintă volumul corespunzând acoperirii complete; această expresie poate fi rearanjată în:

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{KV_\infty}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

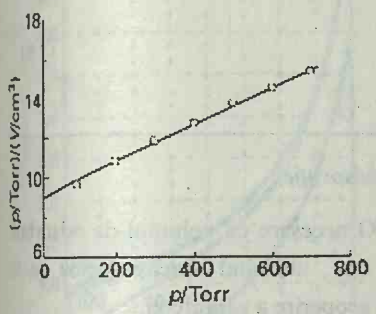


Fig. 28.35. Conform izotermei Langmuir, când p/V este reprezentat grafic în funcţie de p, trebuie să se obţină o dreaptă. Acesta este un test al izotermei, utilizând informaţiile din exemplul 28.3.

Deci, un grafic p/V funcţie de p va da o dreaptă cu panta $1/V_\infty$ şi ordonata la origine $1/KV_\infty$.

Rezolvare. Datele pentru grafic sunt următoarele:

p/Torr	100	200	300	400	500	600	700
$(p/\text{Torr})/(V/\text{cm}^3)$	9,80	10,8	11,8	12,7	13,6	14,4	15,2

Punctele sunt reprezentate în Fig. 28.35. Panta este 0,0090, astfel că V_∞ = 110 cm^3. Extrapolarea la $p = 0$ dă valoarea 9,0, deci:

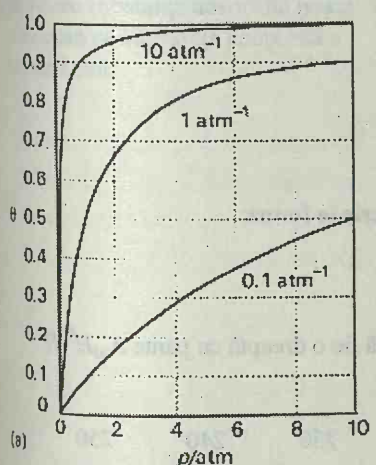
$$K = \frac{1}{(110\,\text{cm}^3)\times(9{,}0\,\text{Torr}\,\text{cm}^{-3})} = 1{,}0\times10^{-3}\,\text{Torr}^{-1}$$

Comentariu. La acoperiri mari ale suprafeţei, datele par să devieze de la liniaritate. Dimensiunile lui K sunt 1/presiune.

Exerciţiul E28.3. Să se repete calculul pentru următoarele date:

p/(Torr)	100	200	300	400	500	600	700
V/cm^3	10,3	19,3	27,3	34,1	40,0	45,5	48,0

[150 cm^3, $7{,}4\times10^{-3}$ Torr^{-1}]



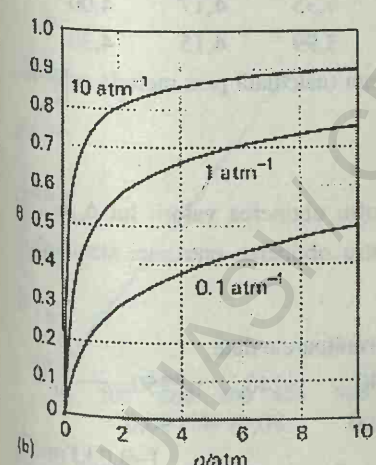


Fig. 28.36. Izoterme Langmuir pentru: (a) adsorbţie nedisociativă şi (b) adsorbţie disociativă, pentru diferite valori ale lui K.

În cazul adsorbţiei cu disociere, viteza de adsorbţie este proporţională cu presiunea şi cu probabilitatea ca *ambii* atomi (rezultaţi prin disocierea moleculei diatomice) să-şi găsească poziţiile, probabilitate care este proporţională cu pătratul numărului de poziţii vacante:

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = k_a p\{N(1-\theta)\}^2$$

Viteza de desorbţie este proporţională cu frecvenţa ciocnirilor atomilor cu suprafaţa şi prin urmare, este proporţională cu puterea a doua a numărului de atomi adsorbiţi:

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = -k_d(N\theta)^2$$

Condiţia ca viteza netă de adsorbţie să fie zero conduce la izoterma:

$$\theta = \frac{(Kp)^{\frac{1}{2}}}{1+(Kp)^{\frac{1}{2}}} \qquad (17)$$

Acoperirea suprafeţei depinde acum mult mai puţin de presiune decât în cazul adsorbţiei nedisociative.

Formele izotermelor Langmuir cu şi fără disociere sunt prezentate în Fig. 28.36. Gradul de acoperire creşte cu presiunea şi tinde către 1 numai la presiuni foarte mari, când gazul este forţat să se adsoarbă pe fiecare poziţie disponibilă de pe suprafaţă. Se obţin diferite curbe (şi prin urmare diferite valori ale lui K) la diferite temperaturi; se poate utiliza dependenţa de temperatură a lui K pentru a se determina **entalpia izosteră de adsorbţie**, $\Delta_{ad}H^\theta$, respectiv entalpia standard de adsorbţie la o acoperire fixă a suprafeţei. Pentru a determina această mărime, se consideră că parametrul K este în esenţă o constantă de echilibru, astfel că putem folosi ecuaţia van't

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY CENTRAL

Hoff (ecuaţia 9.12) pentru a scrie:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta_{ad}H^\theta}{RT^2} \qquad (18)$$

Exemplul 28.4. *Măsurarea entalpiei izostere de adsorbţie*

Datele de mai jos prezintă presiunile de CO necesare ca volumul de adsorbţie (corectat pentru 1 atm şi 273 K) să fie 10,0 cm^3, utilizând aceeaşi probă ca în exemplul 28.3. Să se calculeze entalpia la această acoperire a suprafeţei.

T/K	200	210	220	230	240	250
p/Torr	30,0	37,1	45,2	54,0	63,5	73,9

Metoda. Izoterma Langmuir poate fi rearanjată:

$$Kp = \frac{\theta}{1-\theta}$$

Urmează că, dacă θ este constant,

$\ln K + \ln p =$ constant

Din ec. 18 rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta_{ad}H^\theta}{RT^2}$$

Deoarece $d(1/T)dT = -1/T^2$, această expresie se scrie în forma:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)}\right)_\theta = \frac{\Delta_{ad}H^\theta}{R}$$

Prin urmare, un grafic ln$p$ funcţie de $1/T$ trebuie să fie o dreaptă cu panta $\Delta_{ad}H^\theta/R$.

Rezolvare. Se completează următorul tabel:

T/K	200	210	220	230	240	250
$10^3/T$(K)	5,00	4,76	4,55	4,35	4,17	4,00
ln(p/Torr)	3,40	3,61	3,81	3,99	4,15	4,30

Punctele sunt reprezentate în Fig. 28.37. Panta (calculată prin metoda celor mai mici pătrate) este –0,90, astfel că:

$\Delta_{ad}H^\theta = -(0{,}90\times10^3\ \text{K}) \times R = -7{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$.

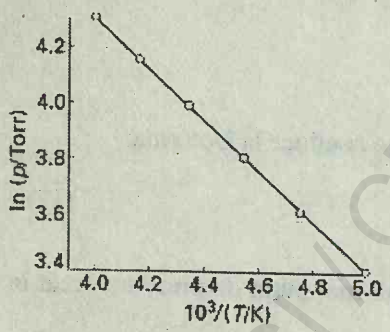


Fig. 28.37. Entalpia izosteră de adsorbţie poate fi obţinută din panta graficului ln$p$ funcţie de $1/T$, unde p este presiunea necesară pentru realizarea acoperirii specificate. datele utilizate sunt acelea din exemplul 28.4.

Comentariu. Valoarea lui K se poate folosi pentru obţinerea valorii lui $\Delta_{ad}G^\theta$, iar apoi, această valoare se combină cu $\Delta_{ad}H^\theta$, pentru obţinerea entropiei standard de adsorbţie.

Exerciţiul E28.4. Să se repete calculul utilizând următoarele date:

T/K	200	210	220	230	240	250
p/Torr	32,4	41,9	53,0	66,0	80,0	96,0

[–9,0 kJ mol^{-1}]

Izoterma BET

Dacă primul strat adsorbit iniţial poate acţiona ca substrat pentru adsorbţia ulterioară (de exemplu, adsorbţie fizică), atunci în loc ca izoterma

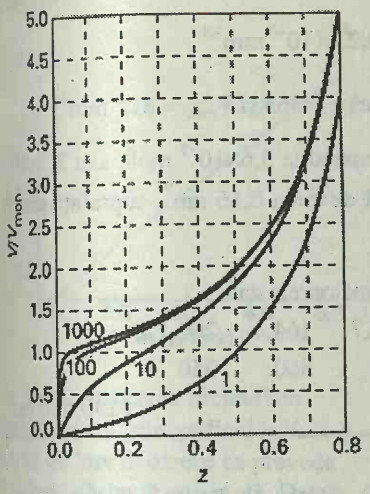


Fig. 28.38. Reprezentările izotermei BET pentru diferite valori ale lui c. Valoarea V/V_{mon} creşte nedefinit, deoarece substanţa adsorbită poate condensa pe suprafaţa acoperită a substratului.

să se limiteze la o valoare de saturaţie la presiuni mari, este de aşteptat să crească la infinit. Cea mai utilizată izotermă care descrie adsorbţia în straturi polimoleculare a fost dedusă de Stephen Brunauer, Paul Emmet şi Edward Teller, şi se numeşte **izoterma BET**:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \qquad \text{unde } z = \frac{p}{p^*} \tag{19}$$

În această expresie, p^* reprezintă presiunea de vapori deasupra stratului adsorbit, care este mai gros de o moleculă şi care seamănă cu o masă de lichid pur, V_{mon} este volumul corespunzător unei acoperiri monomoleculare, iar c este o constantă care are o valoare mare comparativ cu entalpia de vaporizare a lichidului adsorbit:

$$c \approx e^{(\Delta_{des}H^\theta - \Delta_{vap}H^\theta)/RT} \tag{20}$$

Câteva exemple de izoterme BET sunt ilustrate în Fig. 28.38. Ele cresc la infinit la creşterea presiunii, deoarece nu există limită pentru cantitatea de material care poate condensa când poate avea loc acoperirea în straturi polimoleculare.

Exemplul 28.5. *Folosirea izotermei BET*

Datele de mai jos se referă la adsorbţia N_2 pe rutil (TiO_2) la 75 K. Să se confirme că ele verifică izoterma BET în domeniul de presiuni de lucru şi să se determine V_{mon} şi c.

p/Torr	1,20	14,0	45,8	87,5	127,7	164,4	204,7
V/mm^3	601	720	822	935	1046	1146	1254

La 75 K, $p^* = 570$ Torr. Volumele au fost corectate la 1 atm şi 273 K şi se referă la 1,0 g de substrat.

Metoda. Ecuaţia 19 poate fi rearanjată:

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)z}{cV_{mon}}$$

Rezultă că $(c-1)/cV_{mon}$ poate fi obţinut din panta unui grafic al expresiei din stânga funcţie de z, iar cV_{mon} poate fi găsit prin extrapolarea la $z = 0$. Rezultatele se pot combina pentru a da c şi V_{mon}.

Rezolvare. Vom întocmi următorul tabel:

p/Torr	1,20	14,0	45,8	87,5	127,7	164,4	204,7
$10^3 z$	2,11	24,6	80,4	154	224	288	359
$10^4 z/\{(1-z)(V/\text{mm}^3)\}$	0,035	0,350	1,06	1,95	2,76	3,53	4,47

Punctele sunt reprezentate grafic în Fig. 28.39. Dreapta dedusă prin metoda celor mai mici pătrate are ordonata la origine egală cu 0,034, astfel că:

$$\frac{1}{cV_{mon}} = 0{,}034 \times 10^{-4}\,\text{mm}^{-3} = 3{,}4 \times 10^{-6}\,\text{mm}^{-3}$$

Panta dreptei este $1{,}23 \times 10^{-2}$, astfel că:

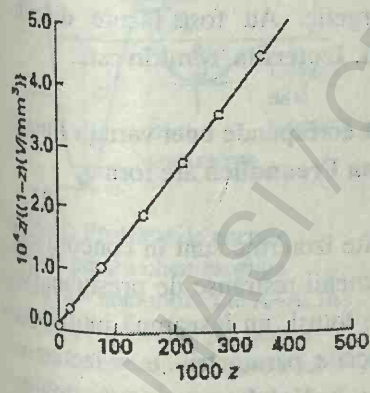


Fig. 28.39. Izoterma BET poate fi testată la parametrii determinaţi, prin reprezentarea $z/(1-z)V$ funcţie de $z = p/p^*$. Datele sunt din exemplul 28.5.

$$\frac{c-1}{cV_{mon}} = (1{,}23\times10^{-2})\times10^{3}\times10^{-4}\,mm^{-3} = 1{,}23\times10^{-3}\,mm^{-3}$$

Rezolvând aceste ecuaţii rezultă $c - 1 = 362$, adică $c = 363$ şi $V_{mon} = 810\ mm^3$.

Comentariu. La 1 atm şi 273 K, 810 mm^3 corespund la $3{,}6\times10^{-5}$ moli, sau $2{,}2\times10^{19}$ atomi. Deoarece fiecare atom ocupă o suprafaţă de circa 0,16 nm^2, suprafaţa probei este de circa 3,5 m^2.

Exerciţiul E28.5. Să se repete calculul pentru următoarele date:

p/Torr	1,20	14,0	45,8	87.5	127,7	164,4	204,7
V/cm^3	235	559	649	719	790	860	950

[290,620 cm^3]

Când coeficientul c este mare ($c >> 1$), izoterma BET ia o formă mai simplă:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{1}{1-z} \qquad (21)$$

Această expresie este aplicabilă la gaze nereactive pe suprafeţe polare, pentru care $c \approx 10^2$, deoarece $\Delta_{des}H^\theta$ este semnificativ mai mare decât $\Delta_{vap}H^\theta$ (ecuaţia 20). Izoterma BET verifică observaţiile experimentale destul de bine, într-un domeniu restrâns de presiuni, dar nu calculează corect gradul de acoperire în cazuri extreme: la presiuni joase dă valori mai mici, iar la presiuni înalte dă valori mai mari decât cele experimentale.

Alte izoterme

Una din ipotezele izotermei Langmuir este independenţa şi echivalenţa poziţiilor de adsorbţie. Abaterile de la această izotermă pot fi adesea datorate nevalabilităţii acestor presupuneri. De exemplu, entalpia de adsorbţie devine frecvent mai puţin negativă când θ creşte, ceea ce sugerează că mai întâi sunt ocupate poziţiile cele mai favorabile energetic. Au fost făcute diferite încercări pentru a ţine seama de aceste variaţii. **Izoterma Temkin** este:

$$\theta = c_1 \ln(c_2 p) \qquad (22)$$

unde c_1 şi c_2 sunt constante; această izotermă corespunde unei variaţii liniare cu presiunea a entalpiei de adsorbţie. **Izoterma Freundlich** are forma:

$$\theta = c_1 p^{1/c_2} \qquad (23)$$

şi corespunde la o variaţie logaritmică. Diferite izoterme sunt în concordanţă cu experienţa mai mult sau mai puţin, pe domenii restrânse de presiune, dar ele rămân, în general, empirice. Empirismul, totuşi, nu înseamnă inutilitate, pentru că dacă se cunosc cu suficientă precizie parametrii unei izoterme, atunci se pot calcula valori de încredere pentru gradul de acoperire în diferite condiţii. Acest tip de informaţii este esenţial pentru tratarea catalizei eterogene.

Exemplul 28.6. *Aprecierea izotermelor Freundlich şi Langmuir*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

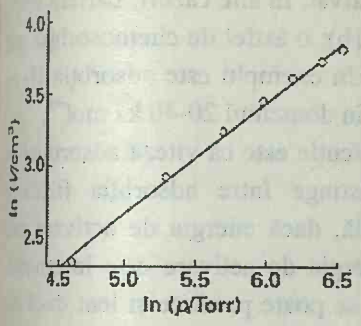


Fig. 28.40. Izoterma Freundlich poate fi testată prin graficul ln$V$ funcţie de ln$p$, deoarece ea prevede că trebuie obţinută o dreaptă. Datele sunt luate din exemplul 28.6.

Să se precizeze dacă izoterma Freundlich este o reprezentare mai bună decât izoterma Langmuir pentru datele din exemplul 28.3.

Metoda. Dacă se scrie $\theta = V/V_{mon}$ şi se rearanjează ecuaţia 23:

$$\ln V = \ln(c_1 V_{mon}) + \frac{1}{c_2} \ln p$$

atunci se poate reprezenta grafic ln$V$ funcţie de ln$p$ şi se poate compara calculul prin metoda celor mai mici pătrate cu graficul din exemplul 28.3. Cea mai bună metodă este evaluarea coeficientului de corelaţie al dreptei calculat prin cele mai mici pătrate (vezi *Anexa* de la volumul de *Probleme* despre coeficientul de corelaţie).

Rezolvare. Se completează următorul tabel:

p/Torr	100	200	300	400	500	600	700
ln(p/Torr)	4,61	5,30	5,70	5,99	6,21	6,40	6,55
ln(V/cm^3)	2,32	2,92	3,24	3,45	3,61	3,73	3,83

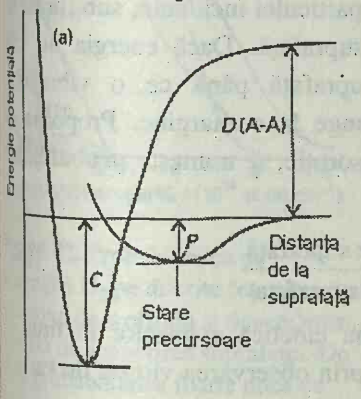
Punctele sunt reprezentate grafic în Fig. 28.40. Coeficientul de corelaţie al dreptei calculat prin metoda celor mai mici pătrate este 0,9968. Valoarea pentru reprezentarea Langmuir este 0,9979. Deci, izoterma Langmuir este mai bine verificată.

Comentariu. Izoterma Freundlich este adesea folosită în tratarea adsorbţiei din soluţii lichide, când se scrie expresia:

$$w = c_1 \times c^{1/c_2}$$

unde w este fracţia de masă adsorbită (masa de substanţă adsorbită pe unitatea de masă de adsorbant), iar c este concentraţia soluţiei.

Exerciţiul E28.6. Să se examineze valabilitatea izotermei Temkin prin verificarea datelor din exerciţiul 28.6. [$V \propto \ln p$; 0,9731]



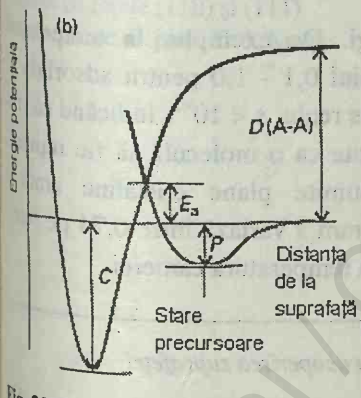


Fig. 28.41. Profilele de energie potenţială pentru chemosorbţia disociativă a unei molecule A–A. În fiecare caz, P este entalpia pentru adsorbţia fizică (nedisociativă), iar C entalpia pentru chemosorbţie (la $T = 0$). Poziţiile relative ale curbelor determină faptul că chemosorbţia este (a) neactivată, sau (b) activată.

28.12. Viteza proceselor de suprafaţă

Figura 28.41 prezintă modul în care variază energia potenţială a moleculei cu distanţa faţă de suprafaţa substratului. Când o particulă se apropie de suprafaţă, energia ei scade pe măsură ce devine adsorbită fizic într-o **stare precursoare chemosorbţiei**. De multe ori are loc disocierea în fragmente în timp ce molecula se deplasează în starea ei chemosorbită şi, după o creştere iniţială a energiei pe măsură ce legăturile se extind, se produce o scădere bruscă de energie, când legăturile dintre substanţa adsorbită şi substrat ating tăria lor maximă. Chiar dacă molecula nu se fragmentează, există probabilitatea să apară o creştere iniţială a energiei potenţiale, când ea îşi modifică legăturile pe măsură ce se apropie de suprafaţă.

În cele mai multe cazuri este de aşteptat să existe o barieră de energie potenţială care separă stările precursoare şi chemosorbită. Această barieră poate fi joasă şi nu se ridică deasupra energiei unei particule staţionare situate la distanţă (ca în Fig. 28.41a). În acest caz, chemosorbţia nu este un proces activat şi este de aşteptat să fie rapidă. Adsorbţia multor gaze pe suprafeţe

curate de metal se petrece ca un proces neactivat. În alte cazuri, bariera creşte şi ajunge deasupra axei Ox (ca în Fig. 28.41b); o astfel de chemosorbţie este activată şi mai lentă decât cea neactivată. Un exemplu este adsorbţia H_2 pe cupru, proces care are o energie de activare în domeniul 20-40 kJ mol^{-1}.

O concluzie care rezultă din această discuţie este că viteza adsorbţiei nu este un criteriu convenabil pentru a distinge între adsorbţia fizică şi chemosorbţie. Chemosorbţia poate fi rapidă, dacă energia de activare este mică sau zero, dar poate fi lentă dacă energia de activare este însemnată. Adsorbţia fizică este în general rapidă, dar se poate produce şi lent dacă are loc pe un mediu poros.

Viteza de adsorbţie

Viteza cu care suprafaţa este acoperită de substanţa adsorbită depinde de capacitatea substratului de a disipa energia particulei incidente, sub formă de mişcare termică, dacă ea se loveşte de suprafaţă. Dacă energia nu este disipată rapid, particula migrează pe suprafaţă până ce o vibraţie o expulzează în gazul exterior sau până ajunge la o margine. Proporţia de ciocniri eficace cu suprafaţa, care duc la adsorbţie, se numeşte **probabilitate de reţinere** *s*:

$$s = \frac{\text{Viteza de adsorbţie a particulelor pe suprafaţă}}{\text{Viteza de ciocnire a particulelor cu suprafaţa}} \qquad (24)$$

Numitorul poate fi calculat prin teoria cinetică a gazelor în timp ce numărătorul poate fi măsurat experimental prin observarea vitezei de variaţie a presiunii.

Valorile lui *s* variază în limite largi. De exemplu, la temperatura camerei, *s* pentru CO are valori în domeniul 0,1 - 1,0 pentru adsorbţia pe câteva metale tranziţionale, dar pentru N_2 pe reniu, $s < 10^{-2}$, indicând că sunt necesare mai mult de 100 de ciocniri înainte ca o moleculă să fie reţinută. Studiile cu fascicule moleculare pe anumite plane cristaline arată o specificitate pronunţată: pentru N_2 pe wolfram *s* variază între 0,74 pe feţele (320) şi mai puţin de 0,01 pe feţele (110), la temperatura camerei.

Exemplul 28.7. *Calculul timpului necesar pentru acoperirea suprafeţei*

Să se calculeze timpul pentru ca 10% din centrele de adsorbţie de pe o suprafaţă (100) a unui substrat să fie acoperite cu azot la 298 K, când presiunea este 0,30 μPa şi probabilitatea de reţinere este 0,55. Se consideră că substratul are o structură de cub centrat, cu constanta reţelei 316 pm.

Metoda. Trebuie mai întâi calculat numărul de atomi pe suprafaţă. Numărul de ciocniri necesare pentru acoperirea întregii suprafeţe este egal cu numărul de atomi împărţit la probabilitatea de reţinere; de notat că fiecare moleculă N_2 ocupă două centre de adsorbţie. Timpul necesar pentru acest număr de ciocniri este numărul de atomi de pe suprafaţă, împărţit la numărul de ciocniri în unitatea de timp, care se

obţine din Z_W (ec. 14).

Rezolvare. Distanţa dintre nodurile reţelei pe faţa (100) este 316 pm; prin urmare, fiecare atom necesită (316 pm)^2 din suprafaţă. Numărul de atomi în 1,00 m^2 este deci (1,00 m^2)/(316 pm)^2 = $1{,}00\times10^{19}$, astfel că densitatea superficială de centri de adsorbţie este $1{,}00\times10^{19}$ m^{-2}. Din ec. 14, $Z_W = 8{,}6\times10^{15}$ m^{-2}s^{-1}. Rezultă că timpul necesar pentru acoperirea a 10% este:

$$t = \frac{0{,}10\times(1{,}00\times10^{19}\ \mathrm{m}^{-2})}{2\times0{,}55\times Z_W} = 1{,}1\times10^{2}\ \mathrm{s}$$

Comentariu. Acoperirea întregii suprafeţe va dura mai mult decât de 10 ori timpul de 110 secunde, deoarece cu creşterea gradului de acoperire scade probabilitatea de reţinere.

Exerciţiul E28.7. Să se calculeze timpul pentru ca aceeaşi probă să fie acoperită în proporţie de 20%. [$2{,}2\times10^{2}$ s]

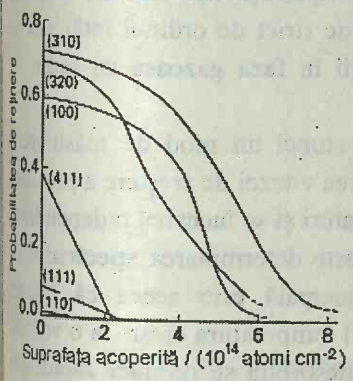


Fig. 28.42. Probabilitatea de aderenţă a N_2 pe diferite feţe ale cristalului de wolfram şi dependenţa acesteia de acoperirea suprafeţei. De notat probabilitatea foarte mică de aderenţă pe feţele (110) şi (111) (date furnizate de prof. D.A.King).

Probabilitatea de reţinere scade cu acoperirea suprafeţei (Fig. 28.42). O ipoteză simplă este că s este proporţional cu $(1 - \theta)$, adică fracţia neacoperită, şi deci se poate scrie:

$$s = (1 - \theta)s_0$$

unde s_0 reprezintă probabilitatea de reţinere pe o suprafaţă perfect curată. Rezultatele din figură nu verifică această expresie, deoarece ele arată că s rămâne apropiat de s_0 până când acoperirea creşte la circa 6×10^{13} molecule cm^{-2}, după care scade brusc. Explicaţia este că probabil molecula în ciocnire nu intră în stare chemosorbită dintr-o dată, ci se deplasează pe suprafaţă până când întâlneşte o poziţie liberă.

Viteza de desorbţie

Desorbţia este întotdeauna activată, deoarece particulele trebuie să fie ridicate din groapa de potenţial. O particulă adsorbită fizic vibrează în groapa de potenţial şi poate ieşi singură în afara suprafeţei, după un timp scurt. Dependenţa de temperatură a unei viteze de ordinul întâi de îndepărtare de suprafaţă, este de aşteptat să fie de tip Arrhenius, cu o energie de activare comparabilă cu entalpia de adsorbţie fizică:

$$k_d = Ae^{-E_d/RT}$$

unde E_d este energia de activare pentru desorbţie. Prin urmare, timpul de înjumătăţire pentru rămânerea pe suprafaţă are o dependenţă de temperatură:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_d} = \tau_0 e^{E_d/RT} \qquad \text{unde } \tau_0 = \frac{\ln 2}{A} \tag{25}$$

Dacă se presupune că $1/\tau_0$ este aproximativ acelaşi cu frecvenţa de vibraţie a legăturii slabe suprafaţă–particulă (circa 10^{12} Hz) şi că $E_d \approx 25$ kJ mol^{-1}, atunci se estimează timpi de înjumătăţire de reţinere de circa 10^{-8} s, la temperatura camerei. Timpi de circa 1 s se obţin numai prin scăderea

temperaturii la circa 100 K. Pentru chemosorbţie, luând E_d = 100 kJ mol^{-1} şi apreciind că $\tau_0 = 10^{-14}$ s (deoarece legătura substrat–adsorbit este destul de rigidă) se estimează un timp de înjumătăţire de reţinere de circa 3×10^3 s (circa 1 oră) la temperatura camerei, şi scăzând la 1 s la circa 350 K.

Energia de activare pentru desorbţie poate fi măsurată în câteva moduri. Totuşi, trebuie multă precauţie în interpretarea ei, deoarece depinde adesea de gradul de acoperire şi astfel se poate modifica în decursul desorbţiei. În plus, transferul de concepte cum ar fi "ordin de reacţie" şi "constantă de viteză" de la studii de cinetică în volum la suprafeţe este riscant, existând numai puţine exemple de cinetică de adsorbţie strict de ordinul întâi sau de ordinul doi (de asemenea sunt puţine reacţii în fază gazoasă cu ordin de reacţie număr întreg).

Dacă se neglijează aceste complicaţii, atunci un mod de măsurare a energiei de activare de desorbţie este măsurarea vitezei de creştere a presiunii când se menţine o probă la o serie de temperaturi şi se încearcă o dependenţă de tip Arrhenius. O tehnică mai sofisticată este determinarea **spectrului de desorbţie flash** al probei. Observaţia principală este aceea că într-un recipient vidat apare un salt de presiune, când temperatura creşte la o valoare la care este depăşită energia de activare şi desorbţia se produce rapid; dar odată ce desorbţia s-a terminat, nu mai au loc desprinderi de la suprafaţă, astfel că presiunea scade în timp ce temperatura continuă să crească şi vidarea continuă. Spectrul de desorbţie flash este reprezentarea presiune funcţie de temperatură, apărând un maxim a cărui poziţie depinde de energia de activare a desorbţiei. În exemplul prezentat în Fig. 28.43 sunt arătate trei maxime, indicând prezenţa a trei centri de adsorbţie cu diferite energii de activare.

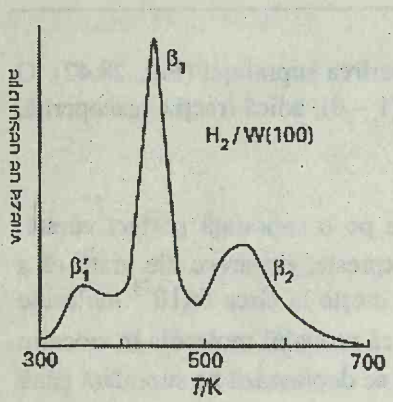


Fig. 28.43. Spectrul flash de desorbţie a H_2 de pe faţa (100) a wolframului. Cele trei maxime indică prezenţa a trei centri de desorbţie, cu diferite entalpii de adsorbţie şi deci diferite energii de activare a desorbţiei (P.W.Tamm şi L.D.Schmidt, *J.Chem.Phys.* **51**, 5352 (1969)).

În multe cazuri se observă numai o singură energie de activare (şi un singur maxim în spectrul de desorbţie flash). Dacă sunt observate mai multe maxime, ele ar putea corespunde adsorbţiei pe diferite plane cristaline sau adsorbţiei multistrat. De exemplu, atomii de Cd pe wolfram prezintă două energii de activare, una de 18 şi alta de 90 kJ mol^{-1}. Explicaţia constă într-o legătură strânsă a atomilor de Cd ataşaţi direct de substrat şi o legătură mai puţin puternică într-un strat (sau mai multe) deasupra monostratului primar. Chemosorbţia nu poate depăşi, în mod normal, acoperirea monomoleculară, din cauză că, spre exemplu, o hidrocarbură gazoasă nu se poate chemosorbi pe o suprafaţă acoperită deja cu fragmentele ei; pe de altă parte, un metal poate prezenta o suprafaţă capabilă de o chemosorbţie suplimentară.

Un alt exemplu de sistem prezentând două energii de activare de desorbţie este CO pe wolfram, valorile fiind de 120 şi 300 kJ mol^{-1}. Se pare că explicaţia ar fi existenţa a două tipuri de centri cu legături metal–substanţă adsorbită, unul implicând o legătură simplă M–CO, iar la celălalt fiind o adsorbţie urmată de disociere în atomi individuali de C şi de O, adsorbiţi. În unele cazuri pot apare două maxime de desorbţie, deşi există numai un singur tip de centru activ. Această complicaţie este un rezultat al interacţiunilor puternice dintre particulele de substanţă adsorbită, astfel că la acoperiri mici ale suprafeţei entalpia de adsorbţie are valori foarte diferite de valorile la acoperiri mari.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mobilitatea pe suprafeţe

Un alt aspect al tăriei interacţiunilor între adsorbit şi substrat îl constituie mobilitatea speciei adsorbite. Această mobilitate este deseori o caracteristică vitală a activităţii catalizatorului, deoarece ar putea fi afectată dacă molecule de reactant se adsorb atât de puternic încât nu mai pot migra. Energia de activare pentru difuzia pe suprafaţă nu este necesar să fie aceeaşi ca la desorbţie, deoarece particulele pot fi capabile să se deplaseze prin minimele de energie potenţială, fără să părăsească complet suprafaţa. În general, se consideră că energia de activare pentru migrare este de circa 10-20% din energia legăturii substrat-adsorbat, dar că valoarea reală depinde de gradul de acoperire. Structura cu defecte a probei (care depinde de temperatură) poate şi ea juca un rol dominant, deoarece particulele adsorbite pot mai uşor să sară pe suprafaţa terasei decât să se rostogolească peste o treaptă, şi de asemenea, pot fi captate mai uşor de golurile unei terase plane. Difuzia poate fi mult mai rapidă pe o faţă a cristalului decât pe alta, astfel că mobilitatea pe suprafaţă depinde de care anume planuri ale reţelei sunt expuse.

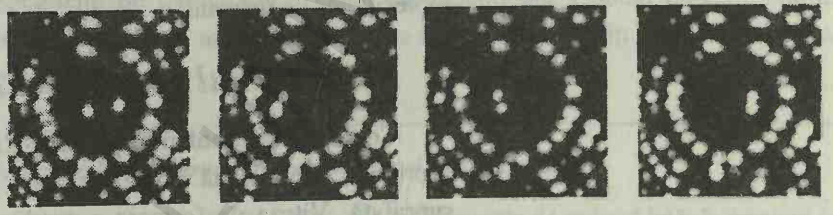


Fig. 28.44. Micrografii FIM arătând migraţia atomilor de Re pe reniu metalic, la intervale de 3 s, la 375 K (fotografii obţinute de la prof. G.Ehrlich).

Există două metode foarte elegante de microscopie FIM (de câmp de ionizare) pentru determinarea caracteristicilor de difuzie ale unui adsorbat. Una din ele implică depunerea pe o suprafaţă plană la temperatură joasă, înregistrând imaginea FIM înainte şi după ce a crescut temperatura şi măsurând migraţia la limita unde adsorbatul se deplasează pe feţele cristaline cu diferite viteze. Într-o tehnică modificată, este înregistrat un atom individual, în timp ce temperatura creşte şi apoi scade după un interval definit. Se măsoară de fiecare dată poziţia atomului (Fig. 28.44). Secvenţa de înregistrări arată că atomul efectuează o mişcare aleatorie de-a lungul suprafeţei, iar coeficientul de difuzie D poate fi estimat din distanţa medie d parcursă într-un interval τ, utilizând expresia pentru mersul întâmplător bidimensional: $d = (D\tau)^{1/2}$. În acest mod poate fi determinată direct valoarea lui D pentru diferite plane cristaline la temperaturi diferite, iar energia de activare pentru migraţie pe fiecare plan cristalin rezultă din expresia de tip Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} \qquad (26)$$

unde E_D este energia de activare pentru difuzie. Valori reprezentative pentru E_D în cazul atomilor de wolfram adsorbiţi pe wolfram metalic sunt în domeniul 57-87 kJ mol^{-1}, iar valoarea factorului preexponenţial este $D_0 \approx 3{,}8 \times 10^{-11}$ m^2 s^{-1}. Pntru CO pe wolfram, energia de activare scade de la 144 kJ mol^{-1} la acoperiri joase, la 88 kJ mol^{-1} la grade de acoperire mari.

Tabelul 28.4. Energii de activare ale reacţiilor catalizate

Reacţia	Catalizator	E_a/ (kJ mol^{-1})
$2HI \rightarrow$	fără	184
$H_2 + I_2$	Au	105
	Pt	59
$2NH_3 \rightarrow$	fără	350
$N_2 + 3H_2$	W	162

ACTIVITATEA CATALITICĂ A SUPRAFEŢELOR

Un catalizator acţionează prin desfăşurarea reacţiei chimice pe o altă cale de reacţie, cu o energie de activare mai joasă (tabelul 28.4). Catalizatorul nu perturbă compoziţia finală de echilibru a sistemului, ci numai viteza cu care se atinge echilibrul. În această secţiune se va prezenta **cataliza eterogenă**, adică acel tip de cataliză în care catalizatorul şi reactanţii se găsesc în faze diferite. Pentru simplitate, se vor considera numai sisteme gaz/solid, solidele fiind în special metale. În practică industria apelează la o mare varietate de catalizatori complecşi, inclusiv oxizi şi zeoliţi.

28.13. Adsorbţia şi cataliza

În cataliza eterogenă este necesar ca cel puţin un reactant să fie adsorbit (de obicei chemosorbit) şi să se transforme într-o stare în care să producă uşor o reacţie. Adeseori, această modificare constă într-o fragmentare a moleculelor de reactant.

Mecanismul Eley-Rideal

Conform **mecanismului Eley-Rideal** al unei reacţii catalizate pe suprafaţă, o moleculă în fază gazoasă ciocneşte altă moleculă adsorbită pe suprafaţă. Viteza de formare a produsului de reacţie este proporţională cu presiunea parţială p_B a gazului B neadsorbit şi cu gradul de acoperire θ_A a gazului adsorbit A. Rezultă următoarea lege de viteză:

$$A + B \rightarrow P \qquad v = kp_B\theta_A$$

Constanta de viteză k poate fi mai mare decât pentru reacţia în fază gazoasă necatalizată, deoarece reacţia pe suprafaţă are o energie de activare joasă şi adsorbţia însăşi este adesea neactivată.

Dacă se cunoaşte izoterma de adsorbţie pentru A, se poate exprima legea de viteză în termenii presiunii parţiale p_A. De exemplu, dacă adsorbţia lui A respectă izoterma Langmuir în domeniul de presiuni de interes, atunci legea de viteză este:

$$v = \frac{kKp_Ap_B}{1 + Kp_A} \qquad (27)$$

Dacă A este o moleculă diatomică ce s-a adsorbit sub formă de atomi, se va substitui în legea de viteză izoterma din ec. 17.

Conform ec. 27, când presiunea parţială a lui A este mare (respectiv $Kp_A >> 1$), rezultă o acoperire aproape completă a suprafeţei şi viteza este egală cu kp_B. Etapa determinantă de viteză este acum ciocnirea lui B cu fragmentele adsorbite. Când presiunea lui A este joasă ($Kp_A << 1$), viteza este egală cu kKp_Ap_B; de această dată gradul de acoperire joacă un rol important în determinarea vitezei de reacţie.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Mecanismul Langmuir-Hinshelwood

În **mecanismul Langmuir-Hinshelwood** al reacţiilor catalizate pe suprafaţă, reacţia chimică are loc prin întâlniri între fragmente de molecule şi atomi, adică speciile adsorbite pe suprafaţă. Prin urmare, este de aşteptat o lege de viteză de ordinul doi faţă de gradul de acoperire:

$$A + B \rightarrow P \qquad v = k\theta_A\theta_B$$

Prin introducerea izotermelor specifice pentru A şi B rezultă viteza de reacţie în termenii presiunilor parţiale ale reactanţilor. De exemplu, dacă A şi B respectă izoterma Langmuir şi se adsorb fără disociere, astfel că:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \qquad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \tag{28}$$

atunci rezultă legea de viteză:

$$v = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \tag{29}$$

Parametrii K_A şi K_B din izoterme şi constanta de viteză de reacţie k sunt dependenţi de temperatură, astfel că dependenţa globală de temperatură a vitezei poate avea abateri mari de la dependenţa de tip Arrhenius (tip non-Arrhenius).

Exemplul 28.8. *Interpretarea cineticii unei reacţii catalizate*

Descompunerea fosfinei (PH_3) pe wolfram este de ordinul întâi la presiuni joase şi de ordinul zero la presiuni mari. Să se explice aceste observaţii.

Metoda. Se scrie o lege de viteză plauzibilă în funcţie de izoterma de adsorbţie şi se cercetează forma acesteia la limitele presiunilor înalte şi joase.

Rezolvare. Dacă se presupune că viteza este proporţională cu acoperirea suprafeţei, se poate scrie:

$$v = k\theta = \frac{kKp}{1 + Kp}$$

unde p este presiunea fosfinei. Când presiunea este suficient de joasă încât $Kp \ll 1$,

$$v = kKp$$

şi deci descompunerea este de ordinul întâi. Când $Kp \gg 1$,

$$v = k$$

respectiv descompunerea este de ordinul zero.

Comentariu. Numeroase reacţii eterogene sunt de ordinul întâi, ceea ce este o indicaţie că etapa determinantă de viteză este procesul de adsorbţie.

Exerciţiul E28.8. Să se deducă legea de viteză pentru deuterarea NH_3, proces în care D_2 se adsoarbe disociativ şi puternic (adică $Kp \gg 1$, unde p este presiunea parţială a deuteriului D_2), iar NH_3 (cu presiunea parţială p') se adsoarbe pe centri de adsorbţie diferiţi. $[v = k(Kp)^{1/2}K'p'/(1 + K'p')]$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Studii cu fascicule moleculare

Studiile cu fascicule moleculare pot da informaţii detaliate despre reacţiile catalizate. Prin această tehnică se poate cerceta modul cum activitatea catalitică a unei suprafeţe depinde de structura sa precum şi de compoziţia sa. De exemplu, ruperea legăturilor C–H şi H–H pare să depindă de prezenţa treptelor şi proeminenţelor, pe când o terasă are adesea o activitate catalitică minimă. A fost studiată în detaliu reacţia

$$H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$$

şi s-a găsit că poziţiile de pe terasă sunt inactive, dar o moleculă din zece reacţionează când se adsoarbe pe o treaptă. Deşi treapta însăşi ar putea fi o caracteristică importantă, prezenţa unei trepte face să se expună numai o faţă reactivă a cristalului (însăşi faţa treptei). Dehidrogenarea hexanului la hexenă depinde de asemenea puternic de densitatea de defecte, astfel că prezenţa acestora este necesară pentru a se rupe legăturile C–C. Aceste observaţii sugerează mecanismul prin care cantităţi chiar foarte mici de impurităţi pot otrăvi catalizatorul: ele probabil se reţin în poziţiile cu trepte şi proeminenţe şi astfel scad în totalitate activitatea catalizatorului. O consecinţă folositoare este aceea că poate fi controlat gradul de dehidrogenare, în raport cu alte tipuri de reacţii, prin alegerea unor impurităţi care să se adsoarbă şi să acţioneze ca otrăvuri specifice.

28.14. Exemple de reacţii catalizate

Aproape întreaga industrie chimică modernă depinde de perfecţionarea, selecţia şi utilizarea catalizatorilor (tabelul 28.5). În această secţiune scopul este să se dea scurte indicaţii privind unele din problemele implicate. Mai mult decât atât, se discută pericolul ca un catalizator să fie otrăvit de subproduşi sau de impurităţi, şi se fac consideraţii economice privind costul şi durata de viaţă a catalizatorilor.

Activitatea unui catalizator depinde de puterea de chemosorbţie pe care o are, după cum se vede din curba "vulcan" din Fig. 28.45 (numită astfel datorită formei sale). Pentru a fi activ, catalizatorul ar trebui să fie complet acoperit de adsorbat, cum este cazul chemosorbţiei puternice. Pe de altă parte, dacă tăria legăturii substrat–adsorbat devine prea mare, activitatea scade, fie pentru că altă moleculă de reactant nu poate reacţiona cu adsorbatul, fie că molecula adsorbită rămâne imobilizată pe suprafaţă. Aceasta sugerează că activitatea unui catalizator ar trebui iniţial să crească cu tăria adsorbţiei (măsurată spre exemplu prin entalpia de adsorbţie) şi apoi să scadă; de asemenea, cei mai activi catalizatori ar fi aceia plasaţi în apropierea maximului curbei "vulcan". Cele mai active metale sunt acelea aflate în mijlocul blocului *d* din tabelul periodic.

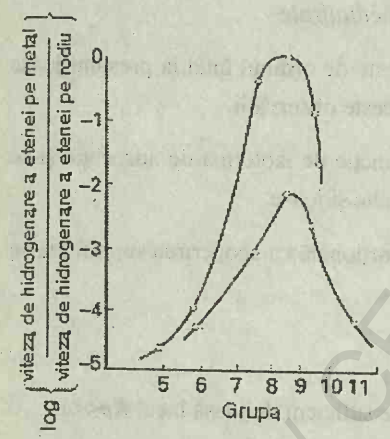


Fig. 28.45. Curba "vulcan" a activităţii catalitice are această formă deoarece, deşi reactanţii trebuie să se adsoarbă suficient de puternic, legătura nu trebuie să fie atât de puternică încât ei să rămână imobilizaţi. Curba de jos se referă la metale tranziţionale din prima perioadă a blocului *d*, iar curba superioară la metale din perioada a doua şi a treia din blocul *d*.

Tabelul 28.5. Proprietăţile catalizatorilor

Catalizatori	Reacţia catalitică	Exemple
Metale	Hidrogenare Dehidrogenare	Fe, Ni, Pt, Ag
Oxizi semiconductori şi sulfuri	Oxidare Desulfurare	NiO, ZnO, MgO, Bi_2O_3/MoO_3
Oxizi neconductori	Deshidratare	Al_2O_3, SiO_2, MgO
Catalizatori acizi	Polimerizare Izomerizare Cracare Alchilare	H_3PO_4, H_2SO_4 SiO_2/Al_2O_3

Există numeroase metale care pot fi utilizate pentru adsorbţia gazelor, iar în general tăria adsorbţiei scade în ordinea O_2, C_2H_2, C_2H_4, CO, H_2, CO_2, N_2. Unele din aceste molecule se adsorb disociativ (de exemplu H_2). Elementele din blocul *d* al tabelului periodic, cum sunt: fierul, vanadiul şi cromul, prezintă o activitate catalitică intensă faţă de aceste gaze, în timp ce manganul şi cuprul sunt incapabile să adsoarbă N_2 şi CO_2. Metalele din stânga tabelului periodic (cum ar fi magneziul şi litiul) pot adsorbi (şi de fapt reacţionează cu gazul) numai gazul cel mai activ (O_2). Aceste tendinţe sunt sintetizate în tabelul 28.6.

Tabelul 28.6. Capacitatea de chemosorbţie a metalelor

	O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
Ti, Cr, Mo, Fe	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
Pd, Pt	+	+	+	+	+	-	-
Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
Mg, Ag, Zn, Pb	+	-	-	-	-	-	-

+ reprezintă chemosorbţie puternică; ± chemosorbţie; - fără chemosorbţie. Vezi şi G.C.Bond, *Heterogeneous catalysis*, Oxford University Press (1986).

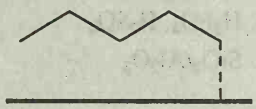
Hidrogenarea

Un exemplu de acţiune catalitică este hidrogenarea alchenelor. Alchena (**5**) se adsoarbe formând două legături cu suprafaţa (**6**) şi pe aceeaşi suprafaţă mai pot fi adsorbiţi atomi de H. Când are loc o ciocnire, una din legăturile suprafaţă-alchenă este ruptă (**6**→**7** sau **8**) şi ulterior, o întâlnire cu un al doilea atom de H eliberează hidrocarbura hidrogenată complet, care este o specie mai stabilă termodinamic.

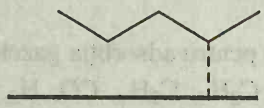
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5

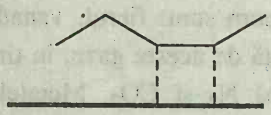
6



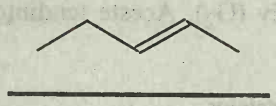
7



8



9



10

Dovada reacţiei în două etape este apariţia diferitelor alchene izomere în amestec. Formarea de izomeri are loc deoarece în timp ce lanţul hidrocarbonat se ondulează pe suprafaţa metalului, el mai poate fi chemosorbit (**8**→**9**) şi se desoarbe (**10**) rezultând un izomer al alchenei 5. Noua alchenă nu s-ar fi format dacă cei doi atomi de hidrogen nu s-ar fi ataşat simultan.

O aplicaţie industrială importantă a hidrogenării catalitice este fabricarea grăsimilor comestibile din uleiuri vegetale şi animale. Materia primă o reprezintă uleiurile obţinute din surse cum ar fi soia, cu structura $CH_2(O_2CR)CH–(O_2CR')CH_2(O_2CR'')$, unde R, R' şi R" sunt hidrocarburi cu lanţuri lungi şi câteva duble legături. Un dezavantaj al prezenţei multor duble legături este acela că uleiurile sunt sensibile la oxidarea atmosferică şi deci pot râncezi. Configuraţia geometrică a lanţurilor este răspunzătoare de natura lichidă a uleiului; în multe aplicaţii este necesară o grăsime solidă. Pentru a obţine grăsimi solide se utilizează hidrogenarea parţial controlată a unui ulei, cu un catalizator selectat cu grijă (de exemplu nichel), astfel că hidrogenarea este incompletă şi deci lanţurile nu produc izomeri. Procesarea este îngreunată datorită variaţiei în diferite anotimpuri a numărului de duble legături din uleiurile naturale.

Oxidarea

Oxidarea catalitică este de asemenea larg utilizată în industrie şi în controlul poluării. Deşi în multe cazuri este necesar să obţinem o oxidare completă (ca în obţinerea acidului azotic din amoniac), în alte cazuri este cerută oxidarea parţială. De exemplu, oxidarea completă a propenei la dioxid de carbon şi apă este neeconomică, în timp ce oxidarea ei parţială la propenal (acroleină, CH_2=CHCHO) este începutul unor importante procese industriale. De asemenea, oxidările controlate ale etenei la etanol, acetaldehidă (în prezenţa acidului acetic sau clorhidric) şi la acetat de vinil sau clorură de vinil, sunt faze iniţiale importante pentru industria chimică.

Câteva din aceste reacţii sunt catalizate de oxizi de metale tranziţionale. Chimia fizică a suprafeţelor de oxizi este foarte complexă, cum se poate aprecia considerând ce se întâmplă prin oxidarea propenei la acroleină pe molibdat de bismut. Prima etapă este adsorbţia moleculei de propenă cu pierdere de hidrogen pentru a forma radicalul alil, CH_2=$CHCH_2$·. Un atom de O de la suprafaţă poate acum să se transfere la acest radical, conducând la formarea de acroleină şi desorbţia acesteia de pe suprafaţă. Atomii de H reacţionează de asemenea cu un atom de O de la suprafaţă şi formează H_2O, care părăseşte suprafaţa. Rămâne o suprafaţă cu locuri vacante şi ioni metalici în stări inferioare de oxidare. Aceste vacanţe sunt atacate de moleculele de O_2 din gazul înconjurător, care apoi sunt chemosorbite ca ioni, reformând astfel catalizatorul. Această secvenţă a evenimentelor implică mari schimbări ale suprafeţei, de aceea unele materiale care servesc drept catalizatori se distrug datorită tensiunilor interne.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cracarea şi reformarea

Numeroase molecule organice mici, utilizate la fabricarea produselor chimice, provin din petrol. Aceste mici componente ale polimerilor, parfumurilor şi în general ale produselor petrochimice, sunt uzual compuse din catene lungi de hidrocarburi şi sunt extrase din pământ ca petrol. Fragmentarea catalitică a hidrocarburilor cu lanţ lung este numită **cracare** şi utilizează cel mai des catalizatori de silico-alumină. Aceşti catalizatori acţionează prin formarea de carbocationi instabili, care disociază şi se rearanjează, rezultând izomeri mult mai ramificaţi. Aceşti izomeri ard mai uşor şi mai eficient în motoarele cu combustie internă şi sunt utilizaţi pentru producerea de combustibili cu cifră octanică ridicată.

Reformarea catalitică utilizează un catalizator cu funcţie dublă, şi este de exemplu o dispersie de platină şi alumină acidă. Platina asigură funcţia de metal şi determină dehidrogenarea şi hidrogenarea. Alumina asigură funcţia acidă, fiind capabilă să formeze carbocationi de la alchene. Succesiunea proceselor în reformarea catalitică arată foarte clar complicaţiile care trebuie să fie rezolvate, dacă o reacţie atât de importantă ca aceasta trebuie să fie înţeleasă şi perfecţionată. Prima etapă este legarea pe platină a hidrocarburii cu catenă lungă prin chemosorbţie pe platină. În acest proces sunt pierduţi primul şi apoi al doilea atom de H, şi se formează o alchenă. Alchena migrează la un centru acid Brønsted, unde acceptă un proton şi se fixează la suprafaţă ca un carbocation. Acest carbocation poate suferi diferite reacţii. El se poate rupe în două componente, se poate izomeriza într-o formă mai ramificată sau poate suferi diferite ciclizări. Apoi el mai pierde un proton, se desprinde de suprafaţă şi migrează (posibil, prin gaz) ca alchenă, la partea metalică a catalizatorului, unde este hidrogenat. Se poate realiza o selecţie a moleculelor mici, se poate face fracţionarea şi apoi pot fi utilizate ca materii prime pentru alte produse.

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. Conceptul de **tensiune superficială** (§28.1).
2. **Ecuaţia Laplace** (ec. 3) pentru diferenţa de presiune pe o suprafaţă curbată şi **ecuaţia Kelvin** (ec. 4) pentru efectul de curbură asupra presiunii de vapori a unei substanţe.
3. Rolul **nucleaţiei** în formarea fazelor condensate (§28.2).
4. Fenomenul de **acţiune capilară** (§28.3) şi înălţimea la care se poate ridica un lichid într-un tub capilar (ec. 6), inclusiv rolul **unghiului de contact** (ec. 7).
5. Definiţia **excesului de suprafaţă** (ec. 8) şi **ecuaţia Gibbs a tensiunii superficiale** (ec. 9) între variaţia tensiunii superficiale şi excesul de suprafaţă.
6. Studiul experimental al filmelor superficiale, în termenii **filmelor Langmuir-Blodgett** şi folosirea bilanţului de film superficial (§28.5) pentru determinarea **presiunii superficiale**.
7. Clasificarea şi prepararea **coloizilor** (§28.6) şi originea stabilităţii lor, referitor la **stratul dublu electric** (§28.7).

8. Formarea **micelelor** coloidale (§28.7).

9. **Teoria DVLO** a stabilităţii dispersiilor liofobe (§28.7, ecuaţiile 11 - 13).

10. Rolul **defectelor** în creşterea suprafeţelor şi proprietatea de autopropagare a unei **dislocaţii elicoidale** (§28.8).

11. Importanţa **tehnicilor de vid înaintat** pentru studiul suprafeţelor (§28.9).

12. Studiul compoziţiei de suprafaţă folosind **spectroscopia de fotoemisie, spectroscopia cu pierderea energiei electronilor** şi **spectroscopia electronică Auger** (§28.9).

13. Determinarea compoziţiei suprafeţelor prin **difracţie electronică de joasă energie, microscopie cu câmp de emisie** şi **microscopie cu câmp de ionizare** (§28.9).

14. Utilizarea **microscopiei tunelare cu baleiaj** pentru a obţine detalii asupra structurii suprafeţei (§28.9).

15. Definiţia **gradului de acoperire** (ec. 15) şi determinarea acestuia.

16. Procesele de **adsorbţie fizică** şi **chemosorbţie**, precum şi diferenţele experimentale între ele (§28.10).

17. Deducerea **izotermei Langmuir** (ec. 16) şi modificarea acesteia când adsorbantul disociază (ec. 17).

18. Determinarea **entalpiei izostere de adsorbţie** din izoterma de adsorbţie (ec. 18 şi exemplul 28.4).

19. **Izoterma Brunauer-Emmett-Teller** (izoterma BET) când poate apare adsorbţia multistrat (ec. 19).

20. **Izoterma Temkin** (ec. 22) şi **izoterma Freundlich** (ec. 23).

21. Viteza de adsorbţie în termenii **probabilităţii de reţinere** (§28.12 şi ec. 24).

22. **Viteza de desorbţie** în termenii **energiei de activare de desorbţie** (ec. 25) şi tehnica **spectroscopiei de desorbţie flash** (§28.12).

23. **Mobilitatea** adsorbaţilor pe suprafeţe (§28.12).

24. **Mecanismul Eley-Rideal** şi **mecanismul Langmuir-Hinshelwood** ale catalizei eterogene (§28.13).

25. Semnificaţia **curbei "vulcan"** şi exemple de cataliză (§28.14).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

29 ELECTROCHIMIE DINAMICĂ

Procese de electrod
29.1. Stratul dublu electric
29.2. Viteza de transfer de sarcină
29.3. Polarizaţia

Procese electrochimice
29.4. Electroliza
29.5. Parametrii de funcţionare ai celulelor
29.6. Pile de combustie şi pile secundare

Coroziune
29.7. Viteza de coroziune
29.8. Inhibarea coroziunii

Verificarea cunoştinţelor

În acest capitol final al lucrării se va examina încă un exemplu de transformare chimică, acela al transferului de electroni la electrozi. Se va face o abordare mai mult fenomenologică şi se va utiliza un limbaj termodinamic inspirat de teoria complexului activat. Pentru început, se elaborează un model al interfeţei soluţie–electrod şi acest model este utilizat pentru deducerea ecuaţiei Butler–Volmer, între densitatea de curent la electrod şi supratensiune. Supratensiunea reprezintă diferenţa dintre potenţialul electrodului când acesta este străbătut de un curent şi când nu este. Se va arăta că există la electrod o relaţie caracteristică între curent şi supratensiune, relaţie care poate fi folosită pentru a identifica speciile din soluţie. În plus, variaţia curentului cu supratensiunea poate fi utilizată pentru a da detalii despre mecanismul de transfer de electron, răspunzător pentru procesul redox la electrod. Ecuaţia Butler–Volmer mai poate servi pentru analiza comportării celulelor de lucru şi pentru a demonstra cum diferă potenţialele (tensiunile) în timpul funcţionării, faţă de valoarea lor la curent zero. În final, poate fi folosită aceeaşi abordare pentru analiza cineticii reacţiilor ce intervin în coroziune şi se vor sublinia metodele pentru micşorarea vitezei de coroziune.

Consecinţele economice ale electrochimiei sunt practic incalculabile. Majoritatea procedeelor moderne de generare a electricităţii sunt ineficiente şi dezvoltarea pilelor de combustie ar putea să revoluţioneze producţia şi utilizarea energiei. Astăzi se produce energie în mod ineficient şi se realizează materiale care se degradează prin coroziune. Fiecare etapă a acestei secvenţe risipitoare poate fi îmbunătăţită, cunoscând mai mult despre cinetica proceselor electrochimice. Similar, tehnicile iniţiate de electrosinteză organică şi anorganică, unde un electrod este un component activ al procesului industrial, depind de cunoaşterea detaliată a factorilor care afectează vitezele lor. Un exemplu este producţia de nylon, în care nitrilul adipic este sintetizat la scară industrială prin cuplarea reductivă electrochimică (hidrodimerizare) a acrilonitrilului.

Desfăşurarea unei reacţii electrochimice depinde de procesele care apar la interfaţa dintre electrod şi o soluţie ionică, iar problema cinetică examinată în acest capitol este viteza cu care se descarcă ionii la electrozi. O măsură a acestei viteze este **densitatea de curent** j, respectiv curentul electric pe unitatea de suprafaţă (fluxul de sarcină). Cea mai mare parte a discuţiei se va

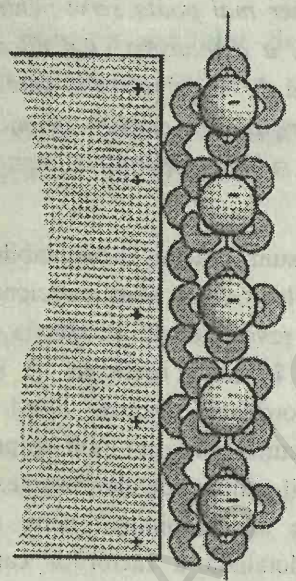
axa pe proprietăţile care controlează mărimea densităţii de curent. Într-o celulă electrolitică (o celulă electrochimică în care se conduce o reacţie chimică nespontană, cu o sursă externă de electricitate) depunerea de metal sau degajarea unui gaz se produc intens numai când potenţialul aplicat depăşeşte potenţialul de curent zero al celulei cu o cantitate numită **supratensiune** η. Se va stabili o relaţie între curent şi supratensiune (suprapotenţial) şi se va arăta ce determină valorile lor. Potenţialul unei pile galvanice (respectiv o celulă electrochimică în care o reacţie spontană generează electricitate) este mai mic când se debitează curent decât când nu este conectată. Se vor deduce relaţii care permit să estimăm potenţialul pilei care funcţionează.

PROCESE DE ELECTROD

Când ne interesează numai proprietăţile de echilibru, nu este necesar să cunoaştem detalii despre separarea sarcinilor, răspunzătoare pentru diferenţa de potenţial la o interfaţă (la fel cum nu a fost necesar să propunem un mecanism de reacţie când s-au discutat echilibrele). O descriere a interfeţei este totuşi esenţială, când ne interesează *viteza* transferului de sarcină.

29.1. Stratul dublu electric

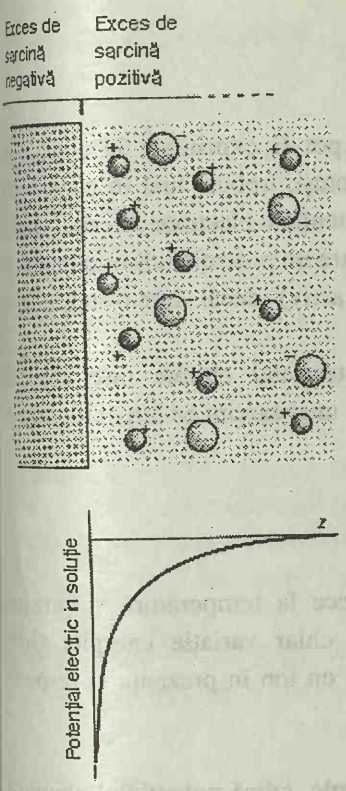
Un electrod devine încărcat pozitiv faţă de soluţia cu care este în contact, dacă electronii părăsesc electrodul şi scad concentraţia locală de cationi. Cel mai simplu model al interfeţei este un **strat dublu electric**, ce constă dintr-o armătură încărcată pozitiv, la suprafaţa electrodului şi alături de aceasta, o armătură cu sarcină negativă în soluţie (sau invers).



29.1. Un model simplu al stratului dublu electric îl tratează ca două plane rigide, încărcate electric: unul, planul Helmholtz extern, fiind datorat ionilor din soluţie, iar celălalt, planul Helmholtz intern, fiind datorat sarcinilor de electrod.

O imagine mai detaliată a interfeţei poate fi elaborată prin presupunerea unui anumit aranjament al ionilor şi dipolilor în soluţie. În **modelul Helmholtz** al stratului dublu se presupune că ionii solvataţi se situează pe suprafaţa electrodului, dar sunt menţinuţi la o anumită distanţă, datorită moleculelor din sfera de hidratare (Fig. 29.1). Localizarea stratului de sarcini ionice, numit **planul Helmholtz extern** este identificată cu planul ce trece prin centrele ionilor solvataţi. Modelul Helmholtz ignoră efectul de distrugere datorat agitaţiei termice, care tinde să rupă şi să disperseze armătura rigidă. În **modelul Gouy-Chapman al stratului dublu difuz**, este luat în considerare efectul de dezordine al mişcării termice, în aceeaşi măsură ca în modelul Debye–Hückel al atmosferei ionice al unui ion (§10.2), cu un ion central înlocuit printr-un electrod plan infinit.

Fig. 29.2 arată modul în care concentraţiile locale de anioni şi cationi diferă în modelul Gouy–Chapman de concentraţiile lor din masa soluţiei. Cum este de aşteptat, ionii de sarcină opusă se grupează lângă electrod, în timp ce ionii de acelaşi semn sunt respinşi. Ca o consecinţă a modificării concentraţiilor locale lângă electrod, ar fi greşită utilizarea coeficienţilor de activitate caracteristici pentru volumul soluţiei, pentru discutarea proprietăţilor termodinamice ale ionilor de la interfaţă. Acesta este unul din



29.2. Modelul Gouy-Chapman: stratul dublu electric este tratat ca o atmosferă de sarcini de semn contrar, similar cu teoria Debye-Hückel a atmosferei ionice.

motivele pentru care măsurătorile în electrochimia dinamică sunt aproape întotdeauna efectuate cu un exces de electrolit suport (de exemplu, o soluţie *1M* de sare, de acid sau de bază). În astfel de condiţii, coeficienţii de activitate au valori aproape constante, deoarece ionii inerţi domină efectul schimbărilor locale cauzate de desfăşurarea reacţiei electrochimice.

Nici modelul Helmholtz, nici modelul Gouy–Chapman nu dau o reprezentare foarte corectă a structurii stratului dublu. Primul accentuează rigiditatea structurii locale, în timp ce al doilea o subapreciază. Cele două modele se combină în **modelul Stern**, în care ionii cei mai apropiaţi de electrod sunt menţinuţi într-un plan Helmholtz rigid, în timp ce în afara acestui plan ionii se dispersează ca în modelul Gouy–Chapman.

Cea mai importantă proprietate a stratului dublu este influenţa pe care o are asupra potenţialului electric de la electrod. Se poate analiza potenţialul la interfaţă, prin imaginarea separării electrodului de soluţie, dar cu sarcinile pe metal şi în soluţie „îngheţate" în poziţiile lor.

O sarcină test pozitivă, aflată la mare distanţă de electrodul izolat, capătă un potenţial coulombian, care variază invers proporţional cu distanţa (Fig. 29.3). Dacă sarcina test se apropie de electrod, ea intră într-o regiune unde potenţialul variază mai lent. Această schimbare în comportare poate fi evidenţiată (utilizând relaţiile din electrostatică) prin faptul că sarcina suprafeţei nu mai este punctiformă, ci se împrăştie pe întreaga arie. La circa 100 nm de suprafaţă, potenţialul variază foarte puţin cu distanţa, iar valoarea sa în această regiune este numită **potenţial Volta**, sau potenţial extern, ψ. Când sarcina test trece prin reţeaua de electroni a suprafeţei electrodului, potenţialul se schimbă până ajunge în interiorul metalului. Acest potenţial, de trecere de la suprafaţă în interiorul metalului se numeşte **potenţial de suprafaţă**, χ. Potenţialul total, de la infinit până în interiorul electrodului se numeşte **potenţial Galvani** ϕ.

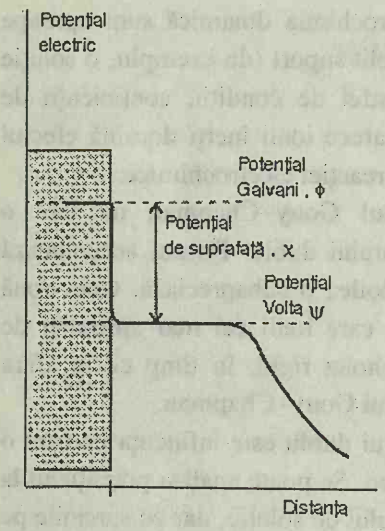
O secvenţă similară de schimbări ale potenţialului se observă şi dacă sarcina test pozitivă este adusă de la infinit prin suprafaţa soluţiei. Potenţialul se schimbă ajungând la valoarea potenţialului Volta când sarcina atinge stratul încărcat electric şi apoi la valoarea potenţialului Galvani, când intră în masa electrodului.

Când electrodul şi soluţia sunt reasamblate (fără vreo schimbare a distribuţiei sarcinii) diferenţa de potenţial dintre punctele din masa metalului şi masa soluţiei reprezintă **diferenţa de potenţial Galvani** $\Delta\phi$. Cu excepţia unei constante, această diferenţă de potenţial Galvani reprezintă potenţialul de electrod, care a fost în centrul discuţiei în capitolul 10. În continuare, se va ignora această constantă care se adaugă, şi se vor identifica schimbările în $\Delta\phi$ cu variaţiile potenţialului de electrod.

JUSTIFICARE

Pentru a demostra relaţia dintre $\Delta\phi$ şi E, se consideră celula:

$Pt\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(aq)\,||\,M^+(aq)\,|\,M(s)$



29.3. Variația potențialului cu distanța de la un electrod care a fost separat de soluția de electrolit fără să fie vreo modificare de sarcină. O diagramă similară se aplică și soluției separate.

și semi-reacțiile:

$M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$

$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$

Energiile Gibbs ale celor două reacții pot fi exprimate în funcție de potențialele chimice ale tuturor speciilor. Totuși, trebuie luat în considerare faptul că speciile sunt prezente în faze cu potențiale electrice diferite. Astfel, un cation într-o regiune de potențial pozitiv are un potențial chimic mai mare (în sens termodinamic, este chimic mai activ) decât într-o regiune cu potențial zero.

Contribuția potențialului electric la potențialul chimic este calculată ținând cont că lucrul electric pentru aducerea unei sarcini ze într-o regiune de potențial ϕ este:

$$w_e = ze \times \phi$$

și că lucrul pe mol este:

$$w_e = zF \times \phi$$

unde F este constanta lui Faraday. Deoarece la temperatură și presiune constante lucrul electric maxim reprezintă chiar variația energiei Gibbs (§10.4), diferența de potențial chimic pentru un ion în prezența și respectiv în absența potențialului electric este:

$$\bar{\mu} - \mu = zF\phi$$

S-a notat cu $\bar{\mu}$ – **potențialul electrochimic**, adică potențialul chimic al unui ion în prezența potențialului electric. Din ultima relație rezultă că:

$$\bar{\mu} = \mu + zF\phi$$

Când $z = 0$ (o specie neutră), potențialul electrochimic este egal cu potențialul chimic.

Energia Gibbs pentru cele două semi-reacții la electrod se poate scrie și în funcție de potențialele electrochimice ale speciilor. Deoarece cationii M^+ sunt în soluție, unde potențialul Galvani este ϕ_S, iar electronii sunt în electrod, unde potențialul Galvani este ϕ_M:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_R &= \bar{\mu}(M) - \{\bar{\mu}(M^+) + \bar{\mu}(e^-)\} \\ &= \mu(M) - \{\mu(M^+) + F\phi_S + \mu(e^-) - F\phi_M\} \\ &= \mu(M) - \mu(M^+) - \mu(e^-) + F\Delta\phi_R\end{aligned}$$

S-a notat prin $\Delta\phi_R$, diferența de potențial Galvani la electrodul din dreapta. Asemănător, în semi-reacția hidrogenului, electronii sunt în electrodul de metal la un potențial ϕ_M, iar ionii H^+ sunt în soluție, unde potențialul este ϕ_S; deci:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_L &= \tfrac{1}{2}\bar{\mu}(H_2) - \{\bar{\mu}(H^+) + \bar{\mu}(e^-)\} \\ &= \tfrac{1}{2}\mu(H_2) - \mu(H^+) - \mu(e^-) + F\Delta\phi_L\end{aligned}$$

S-a notat prin $\Delta\phi_L$, diferența de potențial Galvani la electrodul din stânga. Variația globală a energiei libere Gibbs este:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_R - \Delta_r G_L &= \mu(M) + \mu(H^+) - \mu(M^+) - \tfrac{1}{2}\mu(H_2) + F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L) \\ &= \Delta_r G + F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L)\end{aligned}$$

unde $\Delta_r G$ reprezintă energia Gibbs a reacției celulei. Când celula este compensată, folosind o sursă externă de potențial (de tensiune), sistemul este

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

la echilibru în totalitate. Energia globală de reacţie Gibbs este în acest caz zero[1], astfel că ultima ecuaţie devine:

$$0 = \Delta_r G + F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L)$$

care se rearanjează în forma:

$$\Delta_r G = -F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L)$$

Comparând acest rezultat cu rezultatul stabilit în §10.4, că

$$\Delta_r G = -FE \qquad E = E_R - E_L$$

se poate conchide că:

$$E_R - E_L = \Delta\phi_R - \Delta\phi_L$$

Acesta este rezultatul pe care-l aveam de obţinut, pentru că el implică faptul că o diferenţă de potenţiale Galvani la fiecare electrod, poate cel mult să difere de potenţialul de electrod printr-o constantă (care se anulează dacă se lucrează cu diferenţa).

29.2. Viteza de transfer de sarcină

Deoarece o reacţie de electrod este eterogenă, este normal să se exprime viteza de reacţie sub forma cantităţii de substanţă produsă pe unitatea de suprafaţă a electrodului şi în unitatea de timp (adică, sub forma unui flux de produs). Legea de viteză pentru o reacţie eterogenă de ordinul întâi are deci forma:

Cantitatea produsă pe unitatea
de suprafaţă şi în unitatea de timp $= k$ [reactant]

unde [reactant] reprezintă concentraţia molară a speciei din soluţie participante în reacţia de electrod. Rezultă dimensiunile lui k – lungime pe unitatea de timp (de exemplu cm s^{-1}). Pentru cazul când concentraţiile molare ale substanţelor în formă oxidată şi în formă redusă, în afara stratului dublu, sunt [Ox] şi respectiv [Red], viteza de reducere este:

Viteza de reducere a lui Ox $= k_c$[Ox]

iar viteza de oxidare este:

Viteza de oxidare a lui Red $= k_a$[Red]

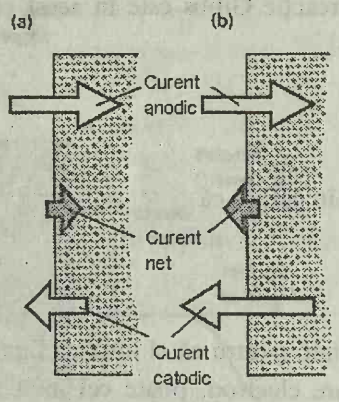
(notaţiile k_c şi k_a sunt justificate în continuare).

Se consideră mai departe o soluţie la electrod în care un ion este redus prin transferul unui singur electron în etapa determinantă de viteză.[2] Atunci, densitatea de curent net la electrod este diferenţa dintre densităţile de curent rezultate la reducerea lui Ox şi la oxidarea lui Red. Deoarece procesele redox la electrod implică transferul unui singur electron în reacţie, densităţile de curent j rezultate din procesele redox sunt egale cu vitezele de reacţie (exprimate ca mai sus), înmulţite cu sarcina transferată pe mol, care este dată

[1] Reacţia celulei nu este necesar să fie la echilibru; tendinţa ei spre variaţie este echilibrată de sursa externă.

[2] Se subliniază importanţa acestei fraze; de exemplu, la depunerea electrochimică a cadmiului, numai transferul unui electron este etapa determinantă de viteză, deşi global, depunerea implică transferul a doi electroni.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



29.4. Curentul net este definit ca diferenţa $j_a - j_c$. (a) Când $j_a > j_c$, curentul net este anodic şi există o oxidare netă a speciei din soluţie. (b) Când $j_a < j_c$, curentul net este catodic, iar procesul net este reducerea.

de constanta lui Faraday. Prin urmare, există o **densitate de curent catodic** de mărime:

$$j_c = Fk_c[\mathrm{Ox}]$$

rezultând din procesul de reducere. De asemenea, există o **densitate de curent anodic**, în sens opus, de mărime:

$$j_a = Fk_a[\mathrm{Red}]$$

rezultând din oxidare.[3] Densitatea de curent net la electrod (Fig. 29.4) este diferenţa:

$$j = j_a - j_c = Fk_a[\mathrm{Red}] - Fk_c[\mathrm{Ox}] \qquad (1)$$

Energia Gibbs de activare

Dacă un ion (sau moleculă neutră) trebuie să participe la reducere sau oxidare pe un electrod, trebuie să piardă mai întâi moleculele de solvatare, să migreze prin stratul dublu electric şi să-şi modifice sfera de hidratare când primeşte sau cedează electroni. În mod asemănător, un ion sau moleculă (rezultat din procesul de transfer de sarcină) existent în planul Helmholtz intern, trebuie să se desprindă şi să migreze în masa soluţiei. Deoarece ambele procese sunt activate, este de aşteptat să se scrie constantele lor de viteză în forma sugerată de teoria complexului activat (§27.6) sub forma:

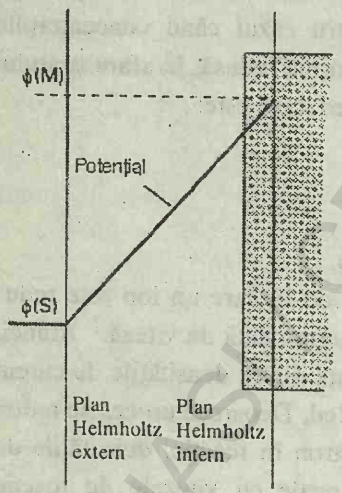
$$k = Be^{-\Delta^{\neq}G/RT} \qquad (2)$$

În această expresie, $\Delta^{\neq}G$ este energia Gibbs de activare, iar B este o constantă, cu aceleaşi dimensiuni cu k.

Dacă se introduce expresia (2) în (1), se obţine:

$$j = FB_a[\mathrm{Red}]\, e^{-\Delta^{\neq}G_a/RT} - FB_c[\mathrm{Ox}]\, e^{-\Delta^{\neq}G_c/RT} \qquad (3)$$

Această expresie permite energiilor Gibbs de activare să fie diferite pentru procesele catodic şi anodic. De notat că, dacă $j_a > j_c$ şi deci $j > 0$, curentul este anodic (Fig. 29.4a), iar dacă $j_c > j_a$, respectiv $j < 0$, curentul este catodic (Fig. 29.4b).



29.5. Potenţialul electric variază liniar între două plane paralele încărcate electric, iar efectul asupra energiei Gibbs a stării de tranziţie depinde de modul cum se plasează speciile în planele Helmholtz interior şi exterior.

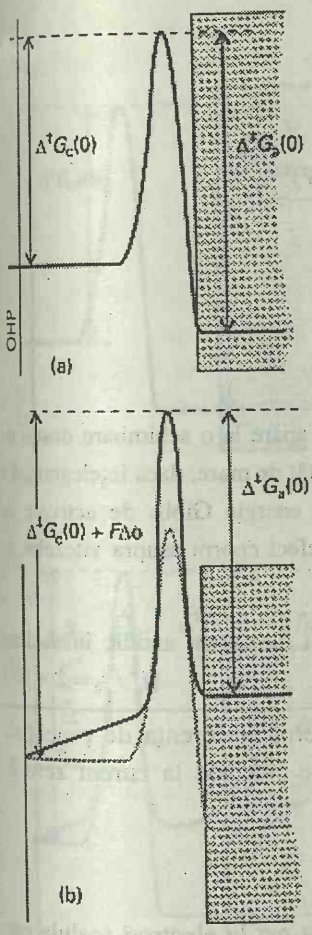
Ecuaţia Butler-Volmer

În continuare se va corela j cu diferenţa de potenţial Galvani, care variază prin stratul dublu, după cum se arată schematic în Fig. 29.5.

Se consideră reacţia de reducere, în care se transferă un electron de la electrod, unde potenţialul este ϕ_M, la soluţie, unde potenţialul este ϕ_S. Prin urmare, există o contribuţie electrică, de mărime $e\Delta\phi$ la lucrul total. Dacă starea de tranziţie a complexului activat este asemănătoare cu produsul de reacţie (este reprezentată prin maximul de lângă electrod din profilul de

[3] Se reaminteşte din capitolul 10: catodul este locul unde are loc reducerea, deci, curentul catodic este curentul rezultat datorită reducerii; anodul este locul unde are loc oxidarea, iar curentul anodic apare datorită oxidării.

UNIVERSITY LIBRARY



29.6. Când starea de tranziţie seamănă cu specia rezultată din reacţia de reducere (stare reprezentată aici printr-un maxim foarte apropiat de planul Helmholtz intern, în profilul reacţiei), energia Gibbs de activare pentru curentul anodic este aproape neschimbată, dar efectul total se aplică curentului catodic. OHP reprezintă planul Helmholtz exterior.

reacţie din Fig. 29.6), energia Gibbs de activare se modifică de la $\Delta^{\neq}G_c(0)$, valoarea în absenţa diferenţei de potenţial prin stratul dublu, la valoarea :

$$\Delta^{\neq}G_c = \Delta^{\neq}G_c(0) + F\Delta\phi$$

Astfel, dacă electrodul este mai pozitiv decât soluţia, $\Delta\phi > 0$, şi deci trebuie efectuat mai mult lucru pentru a forma complexul activat pornind de la Ox; în acest caz, energia Gibbs de activare creşte. Dacă starea de tranziţie este asemănătoare cu reactantul (reprezentată acum prin maximul de la planul Helmholtz extern al stratului dublu din Fig. 29.7), atunci $\Delta^{\neq}G_c$ este independent de $\Delta\phi$. Într-un sistem real, starea de tranziţie are o poziţie intermediară între aceste extreme (Fig. 29.8), astfel că energia de activare pentru reducere poate fi scrisă ca:

$$\Delta^{\neq}G_c = \Delta^{\neq}G_c(0) + \alpha F\Delta\phi \qquad (4)$$

Parametrul α este numit **coeficient de transfer** şi are valori între 0 şi 1. Experimental, α are adesea valoarea 1/2.

Să considerăm acum oxidarea speciei Red. În acest caz, Red pierde un electron şi-l transferă electrodului, astfel că lucrul este zero dacă starea de tranziţie este asemănătoare reactantului (stare de tranziţie reprezentată de un maxim lângă electrod (Fig. 29.6) şi are valoarea $-F\Delta\phi$ dacă starea de tranziţie are configuraţie asemănătoare cu produsul (maxim apropiat planului Helmholtz extern, Fig. 29.7). În general (Fig. 29.8), energia Gibbs de activare pentru procesul anodic este

$$\Delta^{\neq}G_a = \Delta^{\neq}G_a(0) - (1-\alpha)F\Delta\phi \qquad (5)$$

Cele două energii Gibbs de reacţie se pot introduce în ec. 3 rezultând:

$$j = FB_a[\text{Red}] \times e^{-\Delta^{\neq}G_a(0)/RT} \times e^{(1-\alpha)F\Delta\phi/RT} - FB_c[\text{Ox}] \times e^{-\Delta^{\neq}G_c(0)/RT} \times e^{-\alpha F\Delta\phi/RT} \qquad (6)$$

Expresia (6) este o relaţie explicită dar complicată a densităţii de curent în funcţie de diferenţa de potenţial.

Relaţia (6) poate fi simplicată. Mai întâi, se scrie

$$f = \frac{F}{RT}$$

şi apoi, se exprimă densităţile individuale de curent catodic şi anodic:

$$\left.\begin{aligned} j_a &= FB_a[\text{Red}] \times e^{-\Delta^{\neq}G_a(0)/RT} \times e^{(1-\alpha)f\Delta\phi} \\ j_c &= FB_c[Ox] \times e^{-\Delta^{\neq}G_c(0)/RT} \times e^{-\alpha f\Delta\phi} \end{aligned}\right\} j = j_a - j_c \qquad (7)$$

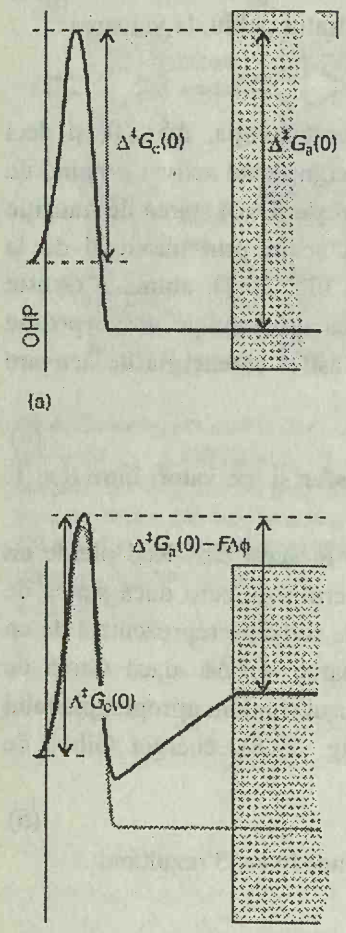
Exemplul 29.1. *Calcularea densităţii de curent*

Să se calculeze variaţia densităţii de curent catodic la un electrod unde diferenţa de potenţial variază de la 1,0 V la 2,0 V la 25°C.

Metoda. Poate fi utilizată ecuaţia 7 pentru a exprima raportul dintre densităţile de curent catodic j_c' şi j_c, când diferenţele de potenţial sunt $\Delta\phi'$ şi $\Delta\phi$. Apoi se înlocuieşte α cu o valoare reprezentativă (respectiv $\alpha = \frac{1}{2}$) şi se efectuează calculele.

Rezolvare. Raportul are forma :

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY



29.7. Când starea de tranziţie seamănă cu specia care a suferit oxidarea (stare reprezentată printr-un maxim foarte apropiat de planul Helmholtz extern din profilul de reacţie), energia Gibbs de activare a curentului catodic rămâne practic neschimbată, dar energia Gibbs de activare a curentului anodic este puternic afectată.

$$\frac{j_c'}{j_c} = e^{-\alpha f(\Delta\phi' - \Delta\phi)}$$

Astfel, înlocuind $\alpha = \frac{1}{2}$ şi $\Delta\phi' - \Delta\phi = 1{,}0$ V, rezultă

$$\alpha f \times (\Delta\phi' - \Delta\phi) = \frac{\frac{1}{2} \times (9{,}6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}) \times (1{,}0 \text{ V})}{(8{,}3415 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})} = 19$$

Deci

$$\frac{j_c'}{j_c} = e^{-19} = 6 \times 10^{-9}$$

Comentariu. Variaţia enormă a densităţii de curent apare la o schimbare destul de mică a condiţiilor. Putem aprecia de ce variaţia este atât de mare, dacă înţelegem că o variaţie a diferenţei de potenţial cu 1 V modifică energia Gibbs de activare cu (1 V) × F, adică circa 50 kJ mol^{-1}, ceea ce are un efect enorm asupra vitezelor de reacţie.

Exerciţiul E29.1. Să se calculeze variaţia densităţii de curent anodic în aceleaşi condiţii. [$j_a'/j_a = 2 \times 10^8$]

Dacă celula este compensată cu o sursă externă, diferenţa de potenţiale Galvani $\Delta\phi$ se poate identifica cu potenţialul de electrod la curent zero E, astfel că putem scrie:[4]

$$j_a = FB_a[\text{Red}] \times e^{-\Delta^{\ddagger}G_a(0)/RT} \times e^{(1-\alpha)fE}$$

$$j_c = FB_c[\text{Ox}] \times e^{-\Delta^{\ddagger}G_c(0)/RT} \times e^{-\alpha fE}$$

Când se aplică aceste ecuaţii, nu există curent net la electrod (celula este compensată), astfel că cele două densităţi de curent trebuie să fie egale. Vom nota ambele valori cu j_0, mărime numită **densitatea curentului de schimb**.

Când celula produce curent, potenţialul de electrod variază de la valoarea de curent zero E la valoarea de lucru E', diferenţa numindu-se **supratensiune** (suprapotenţial) η :

$$\eta = E' - E \tag{8}$$

Rezultă că $\Delta\phi$ are formula :

$$\Delta\phi = E + \eta$$

iar cele două densităţi de curent devin:

$$j_a = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \qquad j_c = j_0 e^{-\alpha f\eta} \tag{9}$$

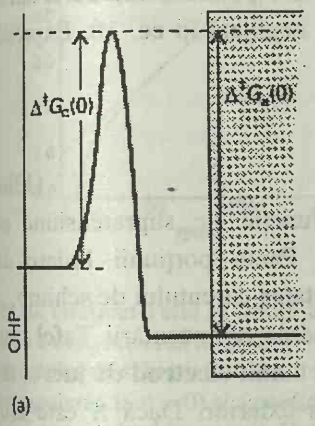
Astfel, din ec. 7 se obţine **ecuaţia Butler-Volmer**:

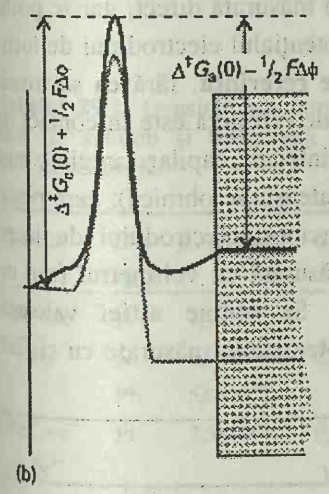
$$j = j_0\{e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta}\} \tag{10}$$

Ecuaţia Butler-Volmer constituie baza teoretică a interpretărilor ulterioare în cazuri limită.

[4] S-a presupus că putem identifica potenţialul Galvani cu potenţialul de electrod la curent zero. Cum s-a explicat anterior, ele diferă printr-o constantă, care poate fi considerată ca înglobată în constanta B.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY





29.8. Când starea de tranziţie este intermediară în asemănarea cu speciile redusă sau oxidată, este reprezentată printr-un maxim localizat într-o poziţie intermediară (cu $0 < \alpha < 1$); sunt afectate ambele energii Gibbs de activare.

Cazul supratensiunilor mici

Când supratensiunea are valori atât de mici încât $f\eta \ll 1$ (în practică, η este mai mică de 0,01 V), se pot dezvolta în serie exponenţialele, utilizând relaţia $e^x = 1 + x + \ldots$şi rezultă:

$$j = j_0\{1 + (1-\alpha)f\eta + \ldots - (1-\alpha f\eta + \ldots)\} \approx j_0 f\eta \qquad (11)$$

Această ecuaţie arată că densitatea de curent este proporţională cu supratensiunea, astfel că la supratensiuni joase interfaţa se comportă ca un conductor care respectă legea lui Ohm. Când există o supratensiune pozitivă mică, curentul este anodic ($j > 0$, când $\eta > 0$), iar când supratensiunea este mică şi negativă, curentul este catodic ($j < 0$, când $\eta < 0$). Relaţia poate fi inversată, pentru a calcula ce diferenţă de potenţial apare, dacă se stabileşte o densitate de curent j prin circuitul exterior:

$$\eta = \frac{RTj}{Fj_0} \qquad (12)$$

Importanţa acestei interpretări va deveni mai evidentă prin exemplul următor.

Exemplul 29.2 *Calculul curentului la un electrod*

Densitatea de curent de schimb la electrodul $Pt|H_2(g)|H^+(aq)$ la 298 K este 0,79 mA cm^{-2}. Ce curent trece printr-un electrod standard cu suprafaţa totală de 5,0 cm^2, când supratensiunea este +5,0 mV?

Metoda. Acest exemplu este o aplicaţie directă a ec. 12. Este util să notăm că la 298 K, $f = F/RT = 1/(25{,}69\text{ mV})$. Curentul care trece prin electrod este produsul dintre densitatea de curent şi suprafaţa electrodului.

Rezolvare. Densitatea de curent este:

$$j = j_0 f\eta = \frac{(0{,}79\text{mA cm}^{-2}) \times (5{,}0\text{ mV})}{25{,}69\text{ mV}} = 0{,}15\text{ mA cm}^{-2}$$

Curentul este deci 0,75 mA.

Comentariu. Densitatea de curent este anodică, ceea ce înseamnă că domină reacţia de oxidare, dacă supratensiunea sa este pozitivă. Deoarece $f\eta = 0{,}2$, aproximaţia de liniaritate este valabilă.

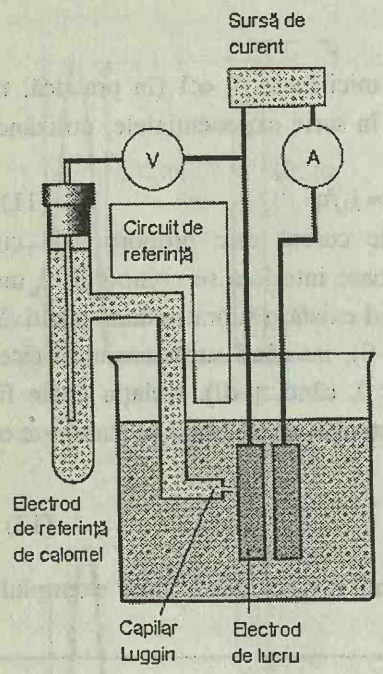
Exerciţiul E29.2. Ce curent s-ar obţine la pH = 2,0, dacă celelalte condiţii rămân aceleaşi? [–17 mA]

Cazul supratensiunilor mari

Când supratensiunea are valori mari şi pozitive, corespunzând electrolitului folosit ca anod în electroliză, exponenţiala a doua din ec. 10 este mult mai mică decât prima şi poate fi neglijată. Rezultă:

$$j = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta}$$

şi respectiv



29.9. Montajul general pentru măsurători de cinetică electrochimică. Sursa externă stabileşte un curent între electrozi şi se observă efectul asupra diferenţei de potenţial a unuia sau altuia dintre electrozi, în raport cu electrodul de referinţă. Prin circuitul de referinţă nu trece curent.

$$\ln j = \ln j_0 + (1 - \alpha)f\eta \qquad (13a)$$

În cazul supratensiunilor mari dar negative (corespunzând catodului într-o electroliză), prima exponenţială poate fi acum neglijată în ec. 10. Expresia devine:

$$j = -j_0 e^{-\alpha f\eta}$$

şi

$$\ln(-j) = \ln j_0 - \alpha f\eta \qquad (13b)$$

Curba logaritmului densităţii de curent funcţie de supratensiune se numeşte **curba Tafel** (reprezentarea Tafel). Panta porţiunii liniare dă valoarea lui α, iar extrapolarea la $\eta = 0$ dă densitatea curentului de schimb.

Montajul experimental utilizat pentru obţinerea reprezentării Tafel este prezentat în Fig. 29.9. Electrodul de studiat este numit **electrod de lucru**, iar curentul care circulă prin el este controlat din exterior. Dacă A este aria electrodului, iar I este curentul, atunci densitatea de curent este I/A. Diferenţa de potenţial prin interfaţă nu poate fi măsurată direct, dar se poate măsura cu un voltmetru cu impedanţă mare potenţialul electrodului de lucru relativ la un al treilea electrod, **electrodul de referinţă**, fără ca să treacă vreun curent prin acea semicelulă. Electrodul de referinţă este în contact cu soluţia din vecinătatea electrodului de lucru printr-un „capilar Luggin", prin care se evită orice diferenţă de potenţial (supratensiune ohmică), care poate apare accidental. Variaţia curentului prin circuitul electrodului de lucru produce o variaţie a potenţialului acestuia, măsurată cu voltmetrul (sau cu potenţiometrul, prin metoda compensaţiei). Se obţine astfel valoarea supratensiunii determinând diferenţa dintre potenţialele măsurate cu şi fără trecerea curentului prin circuitul de lucru.

Exemplul 29.3. *Interpretarea unei reprezentări Tafel*

Datele de mai jos se referă la curentul anodic la un electrod de platină de 2,0 cm^2 în contact cu o soluţie apoasă conţinând ionii Fe^{3+} şi Fe^{2+}, la 298 K. Să se calculeze densitatea curentului de schimb şi coeficientul de transfer pentru procesul de electrod.

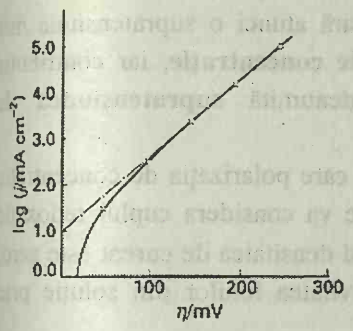
η / mV	50	100	150	200	250
I / mA	8,8	25,0	58,0	131	298

Metoda. Procesul anodic este oxidarea $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$. Pentru analiza datelor se face reprezentarea Tafel (curba $\ln j$ funcţie de η), utilizând expresia anodică (ec. 13a). Extrapolarea porţiunii liniare la $\eta = 0$ reprezintă $\ln j_0$, iar panta este $(1 - \alpha)f$.

Rezolvare. Se întocmeşte următorul tabel:

η / mV	50	100	150	200	250
j / (mA cm^{-2})	4,4	12,5	29,0	56,6	149
$\ln$ (j / mA cm^{-2})	1,50	2,53	3,37	4,18	5,00

BCU IAŞI / CENTRUL VECHI / BIBLIOTECA



29.10. Graficul Tafel se foloseşte pentru determinarea densităţii curentului de schimb (dat de extrapolarea la $\eta = 0$) şi a coeficientului de transfer (din pantă). Datele sunt din exemplul 29.3.

Punctele sunt reprezentate în Fig. 29.10. Porţiunea la supratensiuni mari este liniară, cu extrapolarea la $\eta = 0$ egală cu 0,92 şi panta 0,0163. Rezultă $\ln (j_0 / \text{mA cm}^{-2}) = 0{,}92$ astfel că $j_0 = 2{,}5$ mA cm^{-2}. Din panta egală cu :

$$(1-\alpha) \times \frac{F}{RT} = 0{,}0163 \text{ mV}^{-1}$$

rezultă că $\alpha = 0{,}58$.

Comentariu. De notat că reprezentarea Tafel nu este liniară pentru $\eta < 150$ mV; în această porţiune $\alpha f = 6$, astfel că începe să nu mai fie valabilă aproximaţia $\alpha f \gg 1$.

Exerciţiul E29.3. Să se repete analiza utilizând următoarele date pentru curentul catodic:

η / mV	−50	−100	−150	−200	−250	−300
I / mA	−0,3	−1,5	−6,4	−27,6	−118,6	−510

[$\alpha = 0{,}75$, $j_0 = 0{,}040$ mA cm^{-2}]

Tabelul 29.1. Densităţi ale curentului de schimb şi coeficienţi de transfer la 298 K.

Reacţia	Elec -trod	j_0 / (A cm^{-2})	α
$2H^+ + 2e^-$	Pt	$7{,}9\times10^{-4}$	
$\rightarrow H_2$	Ni	$6{,}3\times10^{-6}$	0,58
	Pb	$5{,}0\times10^{-12}$	
$Fe^{3+} + e^-$	Pt	$2{,}5\times10^{-3}$	0,58
$\rightarrow Fe^{2+}$			

Unele valori experimentale ale parametrilor Butler-Volmer sunt date în tabelul 29.1. Se observă că densităţile curentului de schimb variază pe un domeniu larg. De exemplu, cuplul N_2, N_3^- pe platină are $j_0 = 10^{-76}$ A cm^{-2}, în timp ce cuplul H^+, H_2, tot pe platină are $j_0 = 8 \times 10^{-4}$ A cm^{-2}, adică o diferenţă de 73 ordine de mărime. Curenţii de schimb sunt în general mari când în procesul redox nu intervine ruperea legăturilor (cum este cazul cuplului $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$) sau eventual sunt rupte numai legături slabe (ca în cazul Cl_2, Cl^-). Curenţii de schimb sunt în general mici când este necesar să se transfere mai mult de un electron sau când se rup legături multiple sau puternice, ca în cazul cuplului N_2, N_3^- sau în reacţiile redox ale compuşilor organici.

29. 3. Polarizaţia

Electrozii al căror potenţial se modifică puţin atunci când trece curentul, se numesc electrozi **nepolarizabili**. Aceia cu potenţiale de electrod foarte dependente de curent sunt electrozi **polarizabili**. Din liniarizarea ecuaţiei Butler-Volmer (ec.11) este clar că criteriul pentru polarizare joasă îl reprezintă densitatea mare a curentului de schimb (astfel că η poate fi scăzută, chiar dacă j este mare). Electrodul de calomel şi electrodul de H_2 / Pt sunt foarte nepolarizabili, fiind din acest motiv utilizaţi pe scară largă în măsurătorile electrochimice de echilibru.

Polarizaţia de concentraţie

Una din ipotezele folosite în deducerea ecuaţiei Butler-Volmer este uniformitatea concentraţiei în apropierea electrodului. Această simplificare nu se mai aplică la densităţi mari de curent, deoarece migraţia ionilor din masa soluţiei spre electrod este lentă şi poate deveni determinantă de viteză.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a produce un curent dat este necesară atunci o supratensiune mai mare. Acest efect este numit **polarizaţie de concentraţie**, iar contribuţia acesteia la supratensiunea totală este denumită **supratensiunea de concentraţie**, η^c.

Pentru simplitate, se consideră un caz în care polarizaţia de concentraţie domină toate celelalte procese de viteză. Se va considera cuplul redox de tipul M^{z+}, M. În condiţii de curent zero, când densitatea de curent este zero, potenţialul de electrod este corelat cu activitatea ionilor din soluţie prin ecuaţia Nernst (ec. 10.13):

$$E = E^{\theta} + \frac{RT}{zF} \ln a$$

S-a remarcat mai înainte că cinetica de electrod este studiată în mod obişnuit utilizând un mare exces de electrolit suport, pentru a păstra coeficienţii de activitate medii aproximativ constanţi. Prin urmare, coeficientul de activitate constant din relaţia $a = \gamma c$ poate fi înglobat în E^{θ}, obţinându-se **potenţialul de electrod formal**:

$$E^{\circ} = E^{\theta} + \frac{RT}{zF} \ln \gamma \qquad (14)$$

Potenţialul de electrod va fi atunci:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln c$$

Când celula electrochimică produce curent (funcţionează ca pilă), concentraţia ionului activ în afara stratului dublu se schimbă la valoarea c', iar potenţialul de electrod are expresia:

$$E' = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln c'$$

Prin urmare, supratensiunea de concentraţie este:

$$\eta^c = E' - E = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c'}{c} \right) \qquad (15)$$

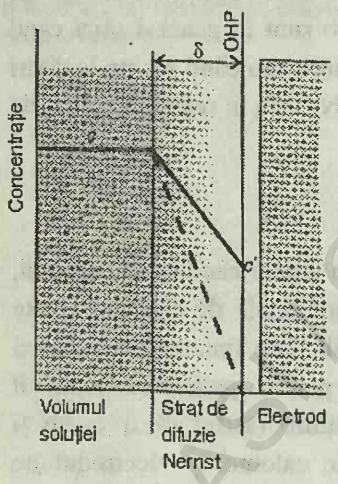
Să presupunem acum că soluţia are concentraţia ei în volum până la o distanţă δ de planul Helmholtz extern, iar apoi scade liniar până la c', la nivelul acestui plan. Acest **strat de difuzie Nernst** este ilustrat în Fig. 29.11. Grosimea stratului Nernst (care este în general 0,1 mm şi depinde puternic de condiţiile de curgere hidrodinamică) este destul de diferită de grosimea stratului dublu electric (care este de obicei mai mică de 1 nm şi neafectată de agitare). Gradientul de concentraţie prin stratul Nernst este

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c' - c}{\delta}$$

Acest gradient conduce la un flux de ioni către electrod, care completează cationii pe măsură ce sunt reduşi. Fluxul (molar) J este proporţional cu gradientul de concentraţie şi, conform legii lui Fick (§24.10):

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Prin urmare, fluxul către electrod este:



29.11. Într-un model simplu al stratului de difuzie Nernst, există o variaţie liniară a concentraţiei între volumul soluţiei şi planul Helmholtz extern (OHP); grosimea stratului depinde puternic de starea hidrodi-namică a fluidului.

IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$J = D \times \frac{c - c'}{\delta}$$

Densitatea de curent către electrod este produsul dintre fluxul de particule şi sarcina pe mol de ioni, zF:

$$j = zFJ = zFD \times \frac{c - c'}{\delta}$$

Viteza maximă de difuzie prin stratul Nernst apare atunci când gradientul este excesiv de mare, respectiv când $c' = 0$. Această concentraţie rezultă atunci când un electron de la ionul care difuzează prin strat este transferat brusc la electrod peste bariera de potenţial, prin stratul dublu. Curentul nu poate depăşi **densitatea limită de curent** j_{lim}, dată de expresia

$$j_{\text{lim}} = zFJ_{\text{lim}} = \frac{zFDc}{\delta} \qquad (16)$$

Exemplul 29.4. *Estimarea densităţii de curent limită*

Să se evalueze densitatea de curent limită la 298 K pentru un electrod imersat într-o soluţie neagitată 0,10 M $Cu^{2+}(aq)$, în care grosimea stratului de difuzie este de circa 0,3 mm.

Metoda. Se calculează D din conductivitatea ionică $\lambda = 107$ S cm^2 mol^{-1} (tabelul 24.4) pe baza ecuaţiei Nernst-Einstein (§24.10):

$$\lambda = \frac{z^2F^2D}{RT}$$

Rezolvare. Ecuaţia 16 devine:

$$j_{\text{lim}} = \frac{cRT\lambda}{zF\delta}$$

Prin urmare, cu $\delta = 0{,}3$ mm, $c = 0{,}10$ mol L^{-1}, $z = 2$ şi $T = 298$ K, această expresie dă $j_{\text{lim}} = 5$ mA cm^{-2}.

Comentariu. Rezultatul arată că densitatea de curent la electrod nu poate depăşi 5 mA în cazul acestei soluţii. Dacă soluţia este agitată, sau dacă suprafaţa electrodului se deplasează (ca în polarografie, cum se arată în continuare), stratul Nernst este mult mai subţire.

Exerciţiul E 29.4 Să se calculeze densitatea de curent limită pentru un electrod Ag(s) | $Ag^+(aq)$ într-o soluţie 0,010 M $Ag^+(aq)$ la 298 K. Se ia $\delta = 0{,}03$ mm.

[5 mA cm^{-2}]

Concentraţia c' din relaţiile de mai sus este corelată cu densitatea de curent din stratul dublu prin relaţia:

$$c' = c - \frac{j\delta}{zFD} \qquad (17)$$

Deci, dacă densitatea de curent creşte, concentraţia scade sub valoarea din volumul soluţiei. Acestă scădere de concentraţie este însă mai mică în cazul când coeficientul de difuzie este mai mare, pentru că atunci ionii sunt foarte

mobili şi pot completa repede ionii care au fost consumaţi.

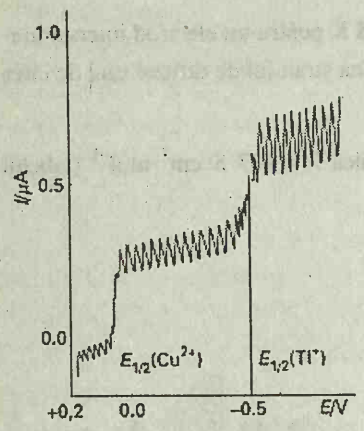
În final, se substituie ec. 17 în ec. 15 şi se obţin expresiile următoare pentru supratensiune în funcţie de densitatea de curent şi invers:

$$\eta^c = \frac{RT}{zF}\ln\left(1-\frac{j\delta}{zcFD}\right) \tag{18a}$$

$$j = \frac{zcFD}{\delta}\left(1-e^{zf\eta^c}\right) \tag{18b}$$

Polarografia şi voltametria

În tehnica analitică a **polarografiei**, se măsoară curentul care trece prin soluţie şi când variază diferenţa de potenţial dintre doi electrozi. Curentul creşte cu diferenţa de potenţial, până se atinge o valoare limită, iar dacă acest curent limită este caracteristic pentru ionul prezent, atunci putem identifica ionii din caracteristicile lor curent - tensiune. Dacă în soluţie sunt prezenţi mai mulţi ioni, fiecare din ei va atinge densitatea de curent limită respectivă, iar creşterea curentului este sub forma mai multor unde. Fiecare ion este identificat prin măsurarea **potenţialului de semiundă**, adică potenţialul de la jumătatea drumului dintre potenţialele iniţial şi final ale unei unde (Fig. 29.12 şi tabelul 29.2). Densitatea de curent limită poate fi interpretată ca fiind funcţie de concentraţia ionilor.



29.12. Se obţine o polarogramă când se trasează curentul care trece prin celulă în funcţie de potenţialul aplicat. Polarograma din figură arată prezenţa Cu^{2+} şi Tl^{+}, prin valorile potenţialelor de semiundă caracteristice, $E_{1/2}$.

Tabelul 29.2. Potenţiale de semiundă la 298 K, $E_{1/2}$ / V.*

Cd^{2+}	-0,60
Cu^{2+}	+0,04
Fe^{3+}	0,0
Zn^{2+}	-1,00

* Valorile se referă la ionii în soluţia 0,1 M KCl(aq) şi sunt faţă de electrodul de calomel

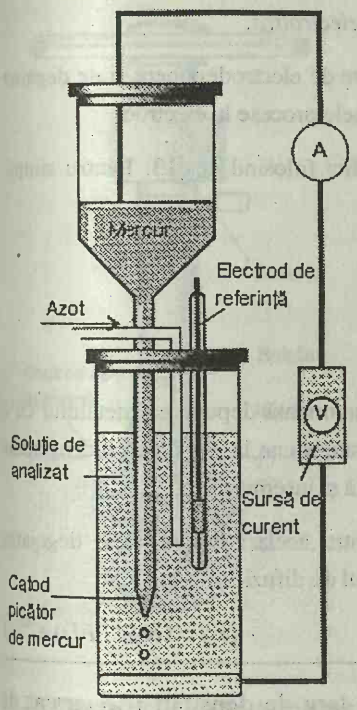
Una din problemele experimentale care trebuie preîntâmpinate este contaminarea suprafeţei electrodului. Această problemă se rezolvă prin utilizarea **electrodului picător de mercur** (Fig. 29.13), în care suprafaţa este reînnoită continuu, pe măsură ce picătura se formează la capătul capilarului şi se desprinde. Creşterea picăturii, şi deci a suprafeţei electrodului, este răspunzătoare pentru oscilaţiile polarogramei.

Cinetica proceselor de electrod mai este studiată uzual prin **voltametrie**, în care se determină curentul, când este modificat potenţialul de electrod, precum şi prin **cronopotenţiometrie**, metodă în care se măsoară potenţialul, când se modifică curentul.

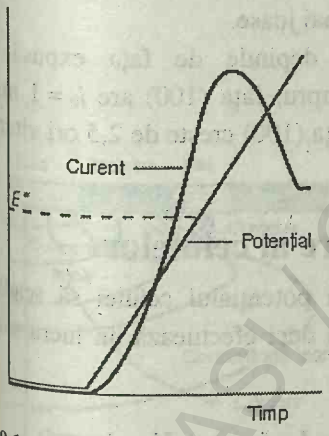
Un exemplu de rezultat al unui experiment de **voltametrie cu variaţia liniară a potenţialului** este ilustrat de Fig. 29.14. La început, potenţialul are o valoare mică şi curentul catodic este datorat migraţiei ionilor în soluţie. Totuşi, dacă potenţialul se apropie de potenţialul de reducere al speciei dizolvate, curentul catodic începe să crească. Imediat după ce depăşeşte potenţialul de reducere, curentul scade din cauza polarizaţiei de concentraţie la electrod, deoarece acum există lângă electrod o lipsă de specie reductibilă.

O perfecţionare a acestei tehnici este **voltametria ciclică**, în care potenţialul revine ciclic la valoarea iniţială. În Fig. 29.15 este arătată o voltamogramă ciclică tipică. Forma curbei este în prima parte asemănătoare cu a experimentului de voltametrie liniară, dar, după ce potenţialul începe să scadă (să revină) se petrece o schimbare rapidă a curentului, datorită concentraţiei mari în apropierea electrodului a speciei care se oxidează.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



29.13. Electrodul picător de mercur asigură o suprafaţă curată şi care se reînnoieşte continuu. Variaţia periodică a curentului din fig. 29.12 este datorată creşterii picăturilor.



29.14. Variaţia potenţialului în timp (impulsul) şi curba rezultată curent / potenţial, într-un experiment de voltametrie cu variaţia liniară a potenţialului.

Dacă potenţialul ajunge la valoare necesară pentru oxidarea speciei reduse, atunci rezultă un curent anodic însemnat, până când oxidarea este completă, iar curentul revine la zero. Forma generală a curbei ne dă detalii despre cinetica procesului de electrod.

Procesele cinetice sunt de asemenea studiate utilizând **electrodul disc rotativ** (Fig. 29.16). În această tehnică, electrodul este un mic disc plat, fixat într-un ax vertical care se roteşte.Prin rotirea suprafeţei se stabileşte un curent hidrodinamic staţionar, care realizează o circulaţie a soluţiei pe suprafaţa discului. Se poate calcula distribuţia curgerii şi corelaţia dintre curentul limită şi viteza de rotaţie.

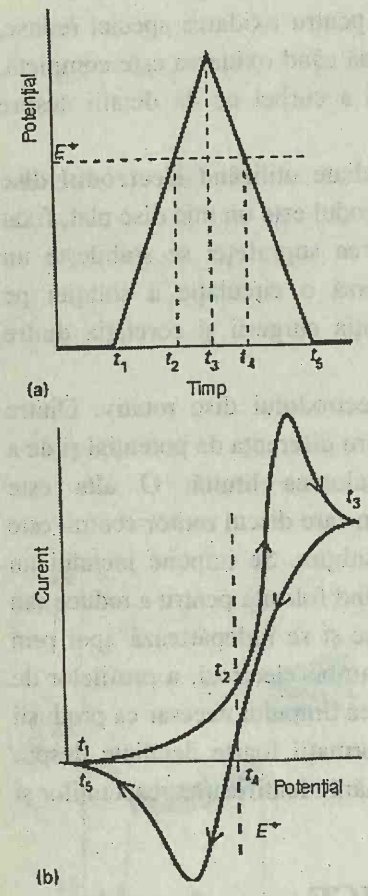
Au fost aduse diferite modificări ale electrodului disc rotativ. Dintre acestea, o variantă este de a da un impuls pentru diferenţa de potenţial şi de a înregistra creşterea curentului până la valoarea limită. O alta este reprezentată de **electrodul disc-inel rotativ**, în care discul rotitor central este înconjurat de un electrod în formă de inel subţire. Se impune inelului un potenţial diferit de acela al discului, tehnica fiind folosită pentru a reduce sau oxida produşii care s-au format iniţial pe disc şi se îndepărtează apoi prin curgere hidrodinamică. Analiza curenţilor la ambii electrozi, a profilelor de concentraţie (Fig. 29.17), precum şi cunoaşterea timpului necesar ca produşii formaţi pe disc să ajungă la inel, ne dă informaţii foarte detaliate despre cinetica de electrod. Printre aceste date se numără identificarea reactanţilor şi vitezele transferului de electroni.

PROCESE ELECTROCHIMICE

Pentru a induce curent, care să treacă prin celula electrolitică şi să se desfăşoare reacţia nespontană a celulei, diferenţa de potenţial aplicată trebuie să depăşească potenţialul de curent zero, cel puţin cu **supratensiunea celulei**. Supratensiunea celulei reprezintă suma supratensiunilor la cei doi electrozi şi supratensiunea ohmică ($I \times R$), datorată trecerii curentului prin electrolit. Potenţialul suplimentar necesar pentru a realiza o viteză detectabilă de reacţie poate fi destul de mare, când densitatea curentului de schimb la electrozi este mică. Din motive similare, o pilă galvanică generează în timpul funcţionării un potenţial mai mic decât în condiţii de curent zero. În această secţiune se vor discuta ambele aspecte ale supratensiunii.

29.4. Electroliza

Viteza de degajare a unui gaz sau de depunere de metal în timpul electrolizei poate fi determinată pe baza ecuaţiei Butler-Volmer şi tabelelor cu densităţi de curent de schimb. Densitatea de curent de schimb depinde semnificativ de natura suprafeţei electrodului şi se modifică în timpul electrodepunerii unui metal pe alt metal. Un criteriu foarte practic este că degajarea sau depunerea semnificativă apare numai dacă supratensiunea depăşeşte circa 0,6 V.



29.15. (a) Variaţia potenţialului în timp (impulsul) şi (b) curba rezultată curent/potenţial, în experimentul de voltametrie ciclică.

Exemplul 29.5. *Estimarea unei viteze relative de electroliză.*

Să se deducă o expresie pentru vitezele relative de electrodepunere şi de degajare a hidrogenului utilizând o soluţie în care apar ambele procese la electrod.

Metoda. Putem calcula raportul curenţilor catodici folosind ec. 13. Pentru simplitate, se presupun coeficienţi de transfer egali.

Rezolvare. Din ec. 13 rezultă:

$$\frac{j'}{j} = \frac{j_0'}{j_0} \times e^{(\eta-\eta')\alpha f}$$

Comentariu. Ecuaţia de mai sus arată că este favorizată depunerea metalului cu o densitate de curent de schimb mai mare şi o supratensiune la degajarea hidrogenului relativ mare (astfel că diferenţa $\eta - \eta'$ este pozitivă şi însemnată).

Exerciţiul E29.5. Să se deducă o expresie pentru acelaşi raport, când degajarea hidrogenului este limitată de transportul prin stratul de difuzie.

$[j'/j = (\delta c j_0' / FD)\, e^{-\alpha\eta' f}]$

Din tabelul 29.1 se observă un domeniu larg de densităţi de curent de schimb pentru un electrod de metal/hidrogen. Curenţii de schimb cei mai mici apar pe plumb şi mercur, cu o valoare de 10^{-12} A cm^{-2}, care corespunde unui monostrat de atomi, ce este înlocuit în circa 5 ani. Pentru astfel de sisteme, este necesară o supratensiune mare pentru a induce semnificativ degajarea hidrogenului. În contrast, valoarea pe platină (10^{-3} A cm^{-2}) corespunde unui monostrat ce este înlocuit la fiecare 0,1 s, astfel că degajarea de gaz apare la supratensiuni mult mai joase.

Densitatea de curent de schimb mai depinde de faţa expusă a electrodului. Pentru depunere de cupru pe cupru, faţa (100) are $j_0 = 1$ mA cm^{-2}, astfel că pentru aceeaşi supratensiune faţa (100) creşte de 2,5 ori viteza feţei (111), pentru care $j_0 = 0{,}4$ mA cm^{-2}.

29.5. Parametrii de funcţionare ai celulelor

În timpul electrolizei este de aşteptat ca potenţialul celulei să scadă, deoarece ea nu mai funcţionează reversibil şi deci efectuează un lucru mai mic decât lucrul maxim.

Potenţialele de celulă în timpul electrolizei

Se va considera celula electrochimică (pila):

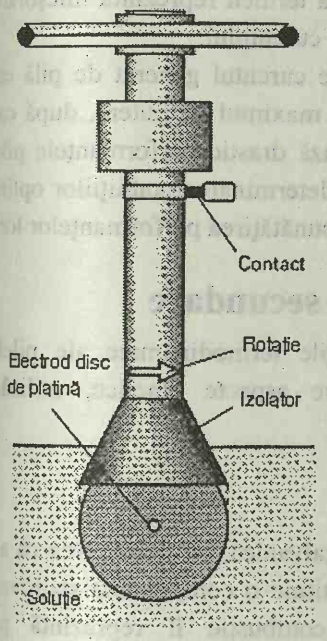
$$M\,|\,M^+(aq)\,\|\,M'^+(aq)\,|\,M'$$

şi se vor ignora toate complicaţiile datorate joncţiunilor lichide. Potenţialul de funcţionare al celulei va fi:

$$E' = \Delta\phi_R - \Delta\phi_L$$

Deoarece diferenţa de potenţial în timpul lucrului diferă de valorile la curent zero prin adăugarea supratensiunii, se poate scrie:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



29.16. Electrodul picător de mercur a fost înlocuit de cele mai multe ori cu electrodul cu disc rotativ, deoarece poate fi calculată mai exact distribuţia curgerii hidrodinamice a soluţiei pe suprafaţa discului.

$$\Delta\phi_X = E_X + \eta_X$$

unde X poate fi L sau R, şi se referă la electrodul din stânga şi respectiv din dreapta. Potenţialul de funcţionare al celulei este prin urmare:

$$E' = E + \eta_R - \eta_L$$

unde E este potenţialul de celulă la curent zero. Din această expresie trebuie scăzută diferenţa de potenţial datorită căderii ohmice IR_S, unde R_S este rezistenţa internă a celulei:

$$E' = E + \eta_R - \eta_L - IR_S \tag{19}$$

Termenul ohmic reprezintă o contribuţie la ireversibilitatea celulei – el este un termen de disipaţie termică – astfel că semnul lui IR_S este întotdeauna astfel ales încât să micşoreze valoarea potenţialului de celulă.

Supratensiunile din ec. 19 pot fi calculate din ecuaţia Butler-Volmer pentru un curent dat, I. Ecuaţiile se vor simplifica presupunând că suprafeţele A ale electrozilor sunt egale, că se transferă un singur electron în etapele determinante de viteză, că valorile coeficienţilor de transfer sunt 1/2 şi că poate fi utilizată expresia Butler-Volmer pentru supratensiuni mari (reprezentarea Tafel). Atunci, din ecuaţiile 13 şi 19 rezultă:

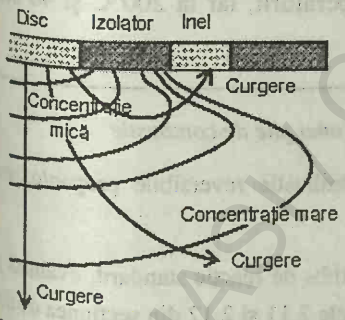
$$E' = E - \frac{4RT}{F}\ln\left(\frac{I}{A\bar{j}}\right) - IR_S, \qquad \text{unde } \bar{j} = \left(j_{L0}\, j_{R0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{20}$$

Supratensiunea de concentraţie micşorează de asemenea potenţialul de celulă. Dacă se utilizează modelul de difuzie Nernst pentru fiecare electrod, atunci variaţia totală a potenţialului datorită polarizaţiei de concentraţie este dată de ec. 18 în forma:

$$E' = E - \frac{RT}{zF}\ln\left\{\left(1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim},L}}\right)\left(1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim},R}}\right)\right\} \tag{21}$$

Această contribuţie se adaugă la aceea din ec. 20, pentru a obţine o expresie totală (dar foarte aproximativă) pentru potenţialul de celulă când trece un curent I:

$$E' = E - IR_s + \frac{2RT}{zF}\ln g \text{, unde } g = (I/A\bar{j})^{2z}\left\{\left(1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim},L}}\right)\left(1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim},R}}\right)\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{22}$$



29.17. Profile schematice de concentraţie a unei specii în vecinătatea electrodului disc-inel. De notat că în zona izolatoare concentraţia se modifică, în timp ce pe suprafaţa celor doi electrozi (disc şi inel) rămâne constantă.

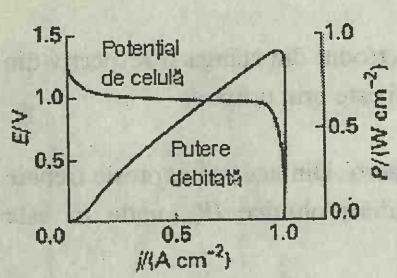
Ecuaţia 22 depinde de numeroşi parametri, iar un exemplu al formei ei generale este dat în Fig. 29.18. De notat scăderea foarte bruscă a potenţialului de lucru, când curentul la unul dintre electrozi este mare şi apropiat de valoarea limită.

Puterea debitată de celule

Deoarece puterea P debitată de celulă în timpul funcţionării este $I \times E'$, din ec. 22 se poate deduce:

$$P = IE - I^2R_S + \frac{2IRT}{zF}\ln g \tag{23}$$

Primul termen din dreapta reprezintă puterea produsă dacă celula ar rămâne la potenţialul ei de curent zero, când debitează curentul. Al doilea termen este puterea generată fără eficienţă, sub formă de căldură, ca rezultat



29.18. Dependenţa de curent a potenţialului de celulă (tensiunea pilei) şi a puterii debitate, calculate pe baza ecuaţiilor 22 şi respectiv 23. De observat scăderea puterii imediat după ce a atins un maxim.

al rezistenţei electrolitului. În sfârşit al treilea termen reprezintă micşorarea potenţialului la electrozi, ca rezultat al trecerii curentului.

Dependenţa generală a puterii debitate de curentul generat de pilă este ilustrată în Fig. 29.18. De notat că se atinge maximul de putere, după care imediat polarizarea de concentraţie micşorează drastic performanţele pilei. Informaţii de acest fel sunt esenţiale pentru determinarea condiţiilor optime de operare a instalaţiilor electrochimice şi îmbunătăţirea performanţelor lor.

29.6. Pile de combustie şi pile secundare

În capitolul 10 s-au discutat proprietăţile termodinamice ale pilelor galvanice. Se vor menţiona în continuare aspecte cinetice, utilizând conceptele introduse în capitolul de faţă.

Pile de combustie

O pilă de combustie operează ca o pilă galvanică, cu deosebirea că aici reactanţii sunt furnizaţi din afară şi nu constituie o componentă staţionară. Un exemplu reprezentativ de pilă de combustie îl reprezintă pila hidrogen/oxigen (Fig. 29.19). Electrolitul este o soluţie apoasă concentrată de NaOH, menţinută la 200°C şi 20-40 atm; electrozii sunt de nichel poros, în formă de plăci pe care s-a comprimat pulbere. Reacţia catodică este reducerea:

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq) \qquad E^\ominus = +0{,}40\ V$$

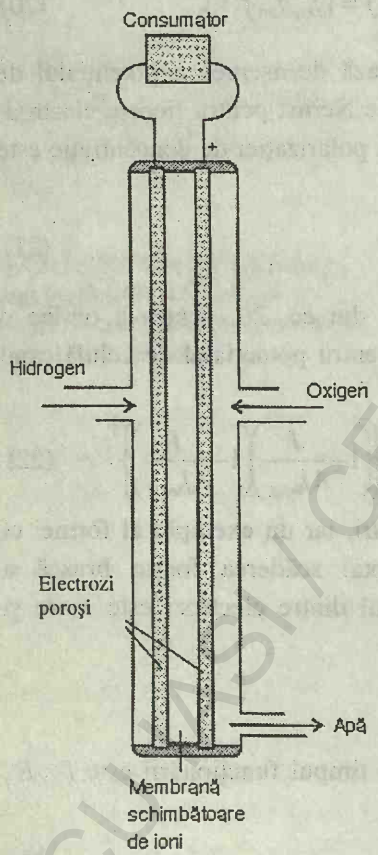
iar reacţia anodică este oxidarea:

$$H_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + 2e^- \qquad E^\ominus = -0{,}83\ V$$

Pentru că reacţia globală:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1{,}23\ V$$

este exotermă şi spontană, ea este mai puţin favorizată la 200°C decât la 25°C, astfel că potenţialul de celulă este mai scăzut. Totuşi, creşterea presiunii compensează efectul creşterii temperaturii, iar la 200°C şi 40 atm, $E \approx +1{,}2$ V.



29.19. O pilă de combustie hidrogen/oxigen. În practică se foloseşte o baterie cu numeroase celule.

Exemplul 29.6. *Calculul potenţialului (tensiunii) unei pile de combustie*

Să se calculeze potenţialul unei pile de combustie reversibile propan/oxigen, lucrând în condiţii standard, la 298 K.

Metoda. Potenţialul se calculează din energia Gibbs de reacţie standard, evaluată pe baza energiilor Gibbs de formare standard (tabelele 2.11 şi 2.12 din secţiunea de date din volumul de *Probleme*). Energia Gibbs de reacţie standard se introduce apoi în relaţia $\Delta_r G^\ominus = -\nu F E^\ominus$, rezultând potenţialul standard. Se începe prin scrierea reacţiei pilei şi se calculează energia Gibbs de reacţie standard. Apoi se identifică valoarea lui ν prin exprimarea reacţiei globale în termenii semi-reacţiilor.

Rezolvare. Reacţia celulei este:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

Energia Gibbs de reacţie standard este:

$$\Delta_r G^\ominus = \{3(-394,4) + 4(-237,2) - (-23,5)\}\ \text{kJ mol}^{-1} = -2108\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Reacţia celulei reprezintă combinarea următoarelor două semi-reacţii:

$$C_3H_8(g) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 3CO_2(g) + 20H^+(aq) + 20e^-$$

$$5O_2(g) + 20H^+(aq) + 20e^- \rightarrow 10H_2O(l)$$

Prin urmare, $\nu = 20$. Rezultă că:

$$E^\ominus = -\frac{(-2108\ \text{kJ mol}^{-1})}{20F} = +1{,}09\text{V}$$

Comentariu. Entalpia de combustie standard la 298 K este –2220 kJ mol^{-1} şi astfel, într-o pilă de combustie lucrând cu eficienţă perfectă, se elimină o cantitate de energie de 112 kJ mol^{-1} sub formă de căldură.

Exerciţiul E29.6. Să se repete calculul pentru o pilă de combustie cu metanol, în aceleaşi condiţii. [1,21 V]

Un avantaj al sistemului hidrogen/oxigen este densitatea mare de curent a reacţiei hidrogenului. Din păcate, reacţia oxigenului are o densitate a curentului de schimb de numai 10^{-10} A cm^{-2}, ceea ce limitează curentul disponibil la pilă. O cale de a ocoli această dificultate este de a folosi o suprafaţă catalitică (care creşte j_0), cu o suprafaţă mare. Un tip de pilă de combustie foarte perfecţionată utilizează acidul fosforic ca electrolit şi operează cu hidrogen şi aer la circa 200°C; hidrogenul este obţinut din reacţia de reformare a gazului metan. Puterea furnizată de baterii de astfel de pile a ajuns de ordinul a 10 *MW*. Pilele de combustie cu electroliţi carbonaţi topiţi la circa 600°C pot utiliza direct gaz metan. Sunt de asemenea folosite pile de combustie cu electroliţi solizi. O variantă are ca electrolit un polimer solid, conductor ionic, la circa 100°C, dar variantele curente necesită hidrogen foarte pur pentru o funcţionare corectă. Pilele cu oxid solid conductor ionic operează la circa 1000°C şi folosesc direct hidrocarburile drept combustibil.

Baterii plumb-acid

Pilele cu stocarea energiei electrice (baterii, pile secundare) funcţionează ca pile galvanice când produc electricitate, dar ca celule electrolitice când sunt încărcate de o sursă de curent externă.

Bateria plumb-acid este o pilă descoperită de mult timp, dar foarte potrivită pentru funcţia de pornire a motoarelor maşinilor. În timpul încărcării, reacţia catodică este reducere a Pb^{2+} şi depunerea sub formă de plumb metalic pe electrodul de plumb. Procesul de depunere apare în loc de reducerea acidului la hidrogen, deoarece sistemul H^+ / H_2 are o densitate scăzută a curentului de schimb pe plumb. Reacţia anodică în timpul încărcării este oxidarea Pb^{2+} la Pb^{4+}, care se depune ca PbO_2. La descărcare,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cele două reacţii se desfăşoară în sens invers. Descărcarea se poate petrece rapid, deoarece ambele reacţii au densităţi mari ale curentului de schimb, acesta fiind motivul pentru care bateriile plumb-acid pot produce la cerere curenţi mari.

COROZIUNE

Se poate obţine o estimare termodinamică a apariţiei coroziunii, comparând potenţialele standard de reducere a metalelor, ca de exemplu:

$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ $\quad E^\theta = -0{,}44$ V

cu valorile pentru una dintre următoarele trei semi-reacţii:

- în soluţii acide:

(a) $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ $\quad E^\theta = 0$

(b) $4H^+(aq) + O_2(g) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$ $\quad E^\theta = +1{,}23$ V

- în soluţii bazice:

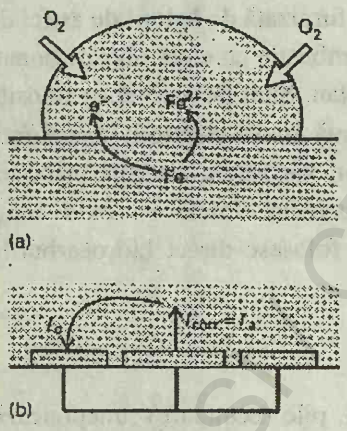
(c) $2H_2O(l) + O_2(g) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$ $\quad E^\theta = +0{,}40$ V

Deoarece toate cele trei cupluri redox au potenţiale standard mai pozitive decât E^θ (Fe^{2+} / Fe), în toate aceste trei procese se va petrece oxidarea. Potenţialele de electrod de la fiecare reacţie reprezintă valori standard şi ele se modifică cu pH-ul mediului. De exmplu, pentru primele două procese, dependenţa de pH este:

$$E(a) = E^\theta(a) + \frac{RT}{F}\ln a(H^+) = -0{,}059 \times \text{pH}$$

$$E(b) = E^\theta(b) + \frac{RT}{F}\ln a(H^+) = 1{,}23 - 0{,}059 \times \text{pH}$$

Aceste expresii ne permit să apreciem la ce pH va avea fierul tendinţa să se oxideze. (vezi capitolul 10). Totuşi, o discuţie termodinamică asupra coroziunii indică numai dacă există o tendinţă de coroziune. În cazul existenţei unei tendinţe termodinamice, trebuie examinată cinetica procesului implicat, pentru a vedea dacă procesul apare cu o viteză semnificativă.



29.20. (a) O versiune simplă a procesului de coroziune este modelul unei picături de apă, bogată în oxigen în zona de contact cu aerul. Are loc oxidarea fierului în regiunea depărtată de oxigen, deoarece electronii sunt transportaţi prin metal. (b) Procesul poate fi imaginat ca o pilă electrochimică în scurtcircuit.

29.7. Viteza de coroziune

Un model al sistemului de coroziune este prezentat în Fig. 29.20a. Se imaginează o picătură de apă slab acidă (sau slab bazică), conţinând o cantitate de oxigen dizolvat, în contact cu metalul. Oxigenul de la marginile picăturii este redus de electronii donaţi de fier pe o suprafaţă *A*. Aceşti electroni sunt înlocuiţi de alţi electroni, eliberaţi pe altă zonă a metalului, prin reacţia $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$. Acest proces oxidativ al fierului apare pe o porţiune de suprafaţă *A'* sub picătură, în regiunea deficitară în oxigen. Deci, picătura acţionează ca o pilă galvanică în scurt-circuit (Fig. 29.20b).

Viteza de coroziune se măsoară prin curentul de ioni de metal ce părăsesc suprafaţa metalului în regiunea anodică. Acest flux de ioni produce un **curent de coroziune** I_{cor}, care este de fapt curentul anodic I_a. Curentul de coroziune este corelat cu potenţialul de celulă al cuplului de coroziune prin expresia:

$$I_{cor} = \overline{A}\,\bar{j}_0 e^{\frac{1}{2}fE}, \text{ unde } \bar{j}_0 = (j_0 j_0')^{\frac{1}{2}} \text{ şi } \overline{A} = (AA')^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

JUSTIFICARE

Deoarece orice curent rezultat din regiunea anodică are un corespondent în zona catodică, curentul catodic I_c trebuie de asemenea să fie egal cu cel de coroziune. Dacă în zonele de oxidare şi de reducere densităţile de curent sunt j şi respectiv j', se poate scrie:

$$I_{cor} = jA = j'A' = (jj'AA')^{\frac{1}{2}} = \overline{jA}\,, \text{ unde } \bar{j} = (jj')^{\frac{1}{2}} \text{ şi } \overline{A} = (AA')^{\frac{1}{2}}$$

Pentru a exprima densităţile de curent în funcţie de supratensiuni se utilizează ecuaţia Butler-Volmer. Pentru simplitate, se presupune că supraten-siunile sunt destul de mari astfel încât să se aplice relaţia limită la supratensiuni mari (ec. 13), că supratensiunea de concentraţie poate fi neglijată, că etapa determinantă de viteză este transferul unui singur electron şi că valorile coeficienţilor de transfer sunt 1/2. Se mai presupune că, deoarece picătura este destul de mică, există o diferenţă de potenţial neglijabilă între regiunile catodice şi anodice în soluţie. În plus, deoarece există o scurtcircuitare prin metal, potenţialul metalului este identic în ambele regiuni, astfel că diferenţa de potenţial între metal şi soluţie este şi ea aceeaşi în ambele regiuni. Această diferenţă comună de potenţial este numită **diferenţă de potenţial de coroziune** $\Delta\phi_{cor}$. Deci, supratensiunea în cele două regiuni este:

$$\eta = \Delta\phi_{cor} - \Delta\phi_c \text{ şi } \eta' = \Delta\phi_{cor} - \Delta\phi'_c$$

iar densităţile de curent sunt, respectiv:

$$j = j_0 e^{\frac{1}{2}f\eta} = j_0 e^{\frac{1}{2}f\Delta\phi_{cor}} e^{-\frac{1}{2}f\Delta\phi_c}$$

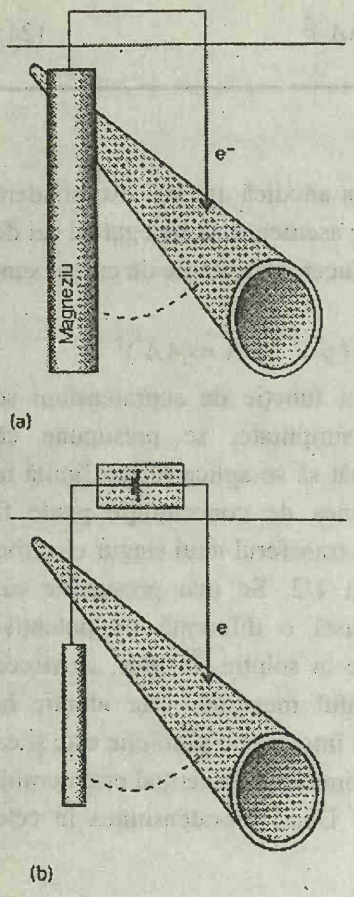
$$j' = j_0' e^{-\frac{1}{2}f\eta'} = j_0' e^{-\frac{1}{2}f\Delta\phi_{cor}} e^{\frac{1}{2}f\Delta\phi_c}$$

Aceste expresii pot fi substituite în expresia lui I_{cor}, iar diferenţa $\Delta\phi - \Delta\phi'$ poate fi înlocuită cu diferenţa de potenţial de electrod, E, rezultând ec. 24.

Din ec. 24 pot rezulta câteva concluzii importante. Mai întâi, că viteza de coroziune depinde de suprafaţa expusă; dacă A sau A' este zero, atunci şi curentul de coroziune este zero. Această interpretare duce la o metodă simplă, dar foarte eficientă de încetinire a coroziunii: acoperirea suprafeţei cu un strat protector, de exemplu vopsirea. (Pelicula de vopsea creşte totuşi rezistenţa între porţiunile catodice şi anodice de pe suprafaţă). În al doilea rând, pentru reacţii de coroziune cu densităţi similare ale curentului de schimb, viteza de coroziune este mare când E este mare. Aceasta înseamnă că este de aşteptat o coroziune rapidă, când cuplurile de oxidare şi de reducere au potenţiale de electrod foarte diferite.

Efectul valorii densităţii curentului de schimb asupra vitezei de coroziune se poate înţelege considerând cazul specific al fierului în contact cu apă acidulată. Din punct de vedere termodinamic, se poate produce sau reacţia de reducere directă a oxigenului (a) sau reacţia (b):

$$4H^+(aq) + O_2(g) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$$



29.21. (a) În protecţia catodică, pentru a menţine integritatea obiectului protejat (de exemplu o conductă, un pod, o navă), este sacrificat un anod dintr-un metal care se oxidează mult mai uşor; (b) în protecţia catodică cu curent impus, electronii sunt furnizaţi de la o sursă externă de curent, astfel că obiectul nu mai este oxidat. Liniile întrerupte descriu închiderea circuitului prin sol.

prezentată înainte de §29.7. Totuşi, densitatea curentului de schimb al reacţiei (b) pe fier este numai de circa 10^{-14} A cm^{-2}, în timp ce pentru (a) este de 10^{-6} A cm^{-2}. Rezultă că reacţia (a) este predominantă cinetic şi că fierul se corodează în soluţie acidă, cu degajare de hidrogen.

29.8. Inhibarea coroziunii

Sunt disponibile mai multe tehnici pentru inhibarea coroziunii. Una dintre ele constă în acoperirea suprafeţei cu un strat impermeabil, de exemplu de vopsea, care previne accesul aerului umed. Din păcate, această protecţie eşuează dezastruos dacă vopseaua devine poroasă; atunci oxigenul are acces la metalul expus şi coroziunea continuă sub vopsea. O altă formă de acoperire a suprafeţei este prin **galvanizare**, denumire dată acoperirii electrochimice cu zinc a obiectelor de fier. Deoarece potenţialul standard al zincului este –0,76 V, valoare mult mai negativă decât acea a cuplului fierului, coroziunea zincului este favorizată termodinamic, iar fierul se păstrează intact; practic, şi zincul rezistă, deoarece este protejat de un strat de oxid hidratat. Spre deosebire de acoperirea cu zinc, acoperirea cu staniu duce la o coroziune foarte rapidă a fierului imediat ce suprafaţa este zgâriată şi se expune fierul, deoarece cuplul staniului ($E^\theta = -0{,}14$ V) oxidează (este mai pozitiv decât) cuplul fierului ($E^\theta = -0{,}44$ V). Există şi unii oxizi care sunt inerţi cinetic, în sensul că ei aderă la suprafaţa metalului şi formează un strat impermeabil, pe un domeniu destul de larg de pH. Această **pasivare**, sau protecţie cinetică, este o cale de micşorare a curenţilor de schimb prin izolarea (etanşarea) suprafeţei. Astfel se explică faptul că aluminiul este inert în aer, deşi potenţialul său standard este foarte negativ (–1,66 V).

O altă metodă de protecţie este modificarea potenţialului electric al obiectului, prin furnizarea de electroni ce pot fi utilizaţi pentru a satisface cerinţele de reducere a oxigenului, fără a implica oxidarea metalului. În **protecţia catodică**, se conectează obiectul la un metal cu un potenţial standard mult mai negativ (cum ar fi magneziul, –2,36 V). Magneziul acţionează ca anod de sacrificiu, furnizând atomii lui fierului şi fiind oxidat la Mg^{2+} (Fig. 29.21a). O bucată de magneziu, înlocuită din când în când, constituie o operaţie mult mai ieftină decât construirea unui vapor nou, a instalaţiei industriale sau a conductei pentru care a fost ea sacrificată. În **protecţia catodică activă** (cu curent impus, Fig. 29.21b), electronii sunt furnizaţi de o sursă externă de curent, eliminându-se necesitatea ca fierul să-i transfere pe ai săi.

BCU IAŞI / CENTRUL DE CARTE

VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

1. **Stratul dublu electric** şi modele ale structurii sale (§29.1).
2. **Potenţialul Volta** şi **potenţialul Galvani**, precum şi relaţia dintre potenţialul Galvani şi potenţialul de electrod (§29.1).
3. **Densităţile de curent catodic** şi **anodic** la electrozi şi densitatea de curent net (ec.1).
4. Definiţiile **coeficientului de transfer** (ec. 4), **densităţii curentului de schimb** şi **supratensiunii** (ec. 8).
5. Deducerea **ecuaţiei Butler-Volmer** (ec. 10).
6. Domeniile de **supratensiuni joase** (ec. 12) şi de **supratensiuni înalte** (ec. 13) ale ecuaţiei Butler-Volmer şi **reprezentarea Tafel** pentru determinarea parametrilor cinetici ai unui electrod de lucru (exemplul 29.3).
7. Clasificarea electrozilor în **polarizabili** şi **nepolarizabili** (§29.3).
8. Originea **polarizaţiei de concentraţie** şi descrierea acesteia în termenii **stratului de difuzie Nernst** şi **densităţii de curent limită** (ec. 16).
9. Tehnica **polarografiei** şi studiul cineticii de electrod utilizând **electrodul disc rotativ**, **voltametria** (cu variaţia liniară a potenţialului) şi **voltametria ciclică** (§29.3).
10. Factorii care favorizează o cinetică rapidă de **electroliză** (§29.4).
11. **Potenţialul** (tensiunea) în timpul funcţionării pilelor (ec. 22) şi **puterea** lor debitată. (ec. 23).
12. Modul de operare al **pilelor de combustie** şi **bateriilor de stocare a energiei** (§29.6) şi consideraţii cinetice care determină caracteristicile acestora.
13. Consideraţii electrochimice referitoare la **viteza de coroziune** (§29.7) şi inhibarea coroziunii (§29.8).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 1
Distribuţia Maxwell-Boltzmann

Valoarea medie statistică a unei proprietăţi X, care poate avea un domeniu continuu de valori (cum este viteza moleculară), este:

$$\langle X \rangle = \int Xf(X)\mathrm{d}X$$

Funcţia $f(X)$ este distribuţia proprietăţii X. Ea exprimă probabilitatea ca proprietatea să aibă valori cuprinse în intervalul de la X la $X + \mathrm{d}X$ (care se va scrie în continuare $(X, X + \mathrm{d}X)$). De exemplu, $f(X)$ este distribuţia vitezei moleculelor s, iar $f(s)\mathrm{d}s$ reprezintă probabilitatea ca viteza să fie în intervalul $(s, s + \mathrm{d}s)$. Dacă probabilitatea ca o proprietate X să fie în $(X, X + \mathrm{d}X)$ este $f(X)\mathrm{d}X$, iar probabilitatea ca o proprietate *independentă* Y să fie în $(Y, Y + \mathrm{d}Y)$ este $\mathrm{f}(Y)\mathrm{d}Y$, atunci probabilitatea ca X şi Y să aibă simultan valori în aceste intervale este produsul probabilităţilor individuale:

$$f(X, Y)\mathrm{d}X\mathrm{d}Y = f(X)f(Y)\mathrm{d}X\mathrm{d}Y$$

De exemplu, probabilităţile componentelor vitezei moleculare dintr-un gaz v_x şi v_y, sunt independente una de alta, iar probabilitatea ca o moleculă să aibă componenta pe axa x a vitezei în intervalul $(v_x, v_x + \mathrm{d}v_x)$ şi simultan componenta pe axa y a vitezei în intervalul $(v_y, v_y + \mathrm{d}v_y)$ este produsul celor două probabilităţi. În aceste cazuri, distribuţia comună $f(X, Y)$ este produsul distribuţiilor individuale:

$$f(X, Y) = f(X)f(Y)$$

Enunţurile de mai sus asigură o pregătire suficientă pentru a stabili distribuţia Maxwell-Boltzmann a vitezelor moleculelor unui gaz perfect. Cele trei componente ale vitezei sunt independente una de alta, astfel că distribuţia comună este produsul celor trei distribuţii individuale:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

Deoarece probabilitatea de găsire a unei molecule cu viteza $+|v_x|$ este aceeaşi cu probabilitatea existenţei ei cu viteza $-|v_x|$, şi la fel pentru celelalte componente, distribuţiile individuale trebuie să depindă de *pătratul* componentelor. Ultima relaţie se poate scrie ca:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)$$

Se presupune apoi că probabilitatea ca o moleculă să aibă componentele vitezei într-un anumit domeniu este independentă de direcţia de deplasare. Deci, se presupune că f depinde de valoarea vitezei (de s, mărimea vitezei), unde $s^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, dar nu şi de componentele individuale. De exemplu, probabilitatea ca o moleculă să aibă o viteză cu componentele într-un interval

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

infinitezimal (adică viteza cu componentele 1,0 km s^{-1}, 2,0 km s^{-1}, 3,0 km s^{-1}) şi viteza 3,7 km s^{-1}, este aceeaşi cu probabilitatea ca ea să aibă alte componente în acelaşi interval infinitezimal (acum componentele sunt 2,0 km s^{-1}, 1,0 km s^{-1}, 3,0 km s^{-1}) dar cu aceeaşi viteză de 3,7 km s^{-1}, sau cu orice alte componente, dar care corespund la aceeaşi viteză de 3,7 km s^{-1}. Rezultă că f depinde numai de $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ astfel că ultima ecuaţia devine:

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)$$

Acest fel de relaţie este verificată numai de o funcţie exponenţială (deoarece $e^a e^b e^c = e^{a+b+c}$). Desigur, deoarece $f(v_x) = f(v_x^2)$, rezultă că:

$$f(v_x) = Ke^{\pm\zeta v_x^2}$$

unde K şi ζ sunt nişte constante. Cele două constante sunt aceleaşi şi pentru $f(v_y)$ şi pentru $f(v_z)$, deoarece distribuţiile sunt aceleaşi în fiecare direcţie. Deoarece probabilitatea unor viteze foarte mari este foarte mică, se poate ignora soluţia cu + la exponent.

Pentru a determina constanta K, notăm că probabilitatea de a găsi viteza în intervalul $-\infty < v_x < \infty$ este egală cu 1. Prin urmare se poate scrie probabilitatea totală ca:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)\mathrm{d}v_x = 1$$

Înlocuirea în expresia de mai sus conduce la:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)\mathrm{d}v_x = K\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\zeta v_x^2} = K\left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Rezultă $K = (\zeta/\pi)^{1/2}$. Pentru determinarea lui ζ se calculează valoarea medie a unei proprietăţi, cum s-a descris deja. Valoarea medie a lui v_x^2 este:

$$\left\langle v_x^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x)\mathrm{d}v_x = (\zeta/\pi)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\zeta v_x^2}\mathrm{d}v_x$$

Integrala este egală cu $\frac{1}{2}(\pi/\zeta^3)^{1/2}$. Rezultă că:

$$\left\langle v_x^2 \right\rangle = \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{\zeta^3}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\zeta}$$

Deoarece $s^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, media pătratului vitezei este $3/(2\zeta)$. Dar, în text s-a dedus această viteză, rezultând ec. 1.15; se poate conchide că:

$$\zeta = \frac{m}{2kT}$$

(deoarece $c^2 = 3kT/m = 3/2\zeta$). În concluzie, forma completă a distribuţiei vitezelor este:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-mv_x^2/2kT}$$

Această expresie reprezintă distribuţia Maxwell-Boltzmann a vitezelor moleculare.

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA

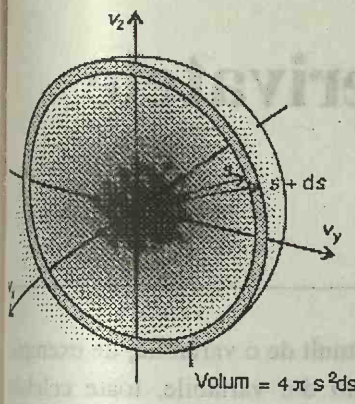


Fig. 1. Pentru a calcula probabilitatea ca moleculele să aibă o viteză în intervalul $(s, s + ds)$, calculăm probabilitatea ca vectorul să fie undeva între pereţii unor sfere de raze s şi respectiv $s + ds$.

În final se poate deduce distribuţia vitezelor moleculare, indiferent de direcţia lor de deplasare. Probabilitatea ca o moleculă să aibă componentele vitezei în domeniul $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y + v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$ este:

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

Probabilitatea $f(s)ds$ ca molecula să aibă viteza în intervalul $(s, s + ds)$ este suma probabilităţilor care se referă la elementele de volum $dv_x dv_y dv_z$, într-o sferă de rază s (Fig. 1). Suma elementelor de volum din partea dreaptă a ultimei expresii este tocmai volumul sferei, care are valoarea $4\pi s^2 ds$. Prin urmare,

$$f(s) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} s^2 e^{-ms^2/2kT}$$

expresie ce constituie distribuţia Maxwell a vitezelor, dată de ec. 1.16 din text.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 2
Relaţii între derivatele parţiale

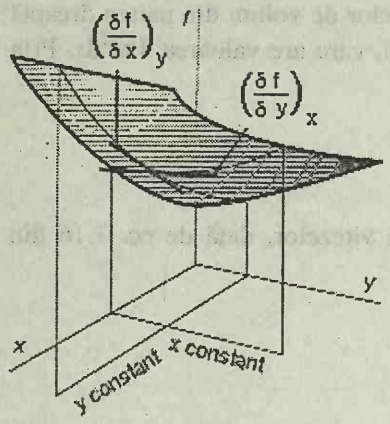


Fig. 1. Pantele locale, păstrând *x* şi *y* constante.

O derivată parţială a unei funcţii de mai mult de o variabilă, de exemplu, f(*x*, *y*), reprezintă panta funcţiei faţă de *una* din variabile, toate celelalte variabile fiind menţinute constante (Fig. 1). Deşi o derivată parţială arată cum variază o funcţie când se schimbă o variabilă, ea se poate utiliza pentru a determina cum variază funcţia când se schimbă simultan mai multe variabile, cu o cantitate infinitezimală. Astfel, dacă f este funcţie de *x* şi *y*, când *x* şi *y* se modifică cu d*x* şi respectiv d*y*, f variază cu:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

De exemplu, dacă $f = ax^3y + by^2$,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 3ax^2y \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = ax^3 + 2by$$

Când *x* şi *y* suferă o variaţie infinitezimală, f variază cu:

$$df = 3ax^2ydx + (ax^3 + 2by)dy$$

Derivarea poate fi efectuată în orice ordine:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Pentru funcţia f de mai sus, este uşor de verificat că:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = 3ax^2 \qquad \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = 3ax^2$$

În continuare, *z* este o variabilă de care depinde *x* şi *y* (de exemplu, *x*, *y* şi *z* pot corespunde lui *p*, *V* şi *T*).

Relaţia nr. 1. Când variază *x*, la *z* constant:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

Relaţia nr. 2 (inversarea):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

Relaţia nr. 3 (permutarea):

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

Prin combinarea acestei relaţii cu relaţia nr. 2 se obţine **relaţia lui Euler**:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Relaţia nr. 4. Această relaţie stabileşte dacă df este sau nu diferenţială totală:

$$df = g(x,y)dx + h(x,y)dy \qquad \text{este totală dacă} \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

Dacă df este totală (exactă), integrala ei între limite specificate este independentă de drum.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 3
Mărimi electrice

Expresia fundamentală în **electrostatică** a interacţiunilor sarcinilor electrice staţionare este **energia potenţială Coulomb** a unei sarcini de mărime q la o distanţă r de altă sarcină q':

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{qq'}{r}$$

Aceasta înseamnă că energia potenţială este invers proporţională cu distanţa dintre sarcini. Constanta fundamentală ε_0 este **permitivitatea vidului**, valoarea ei fiind $\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}\ J^{-1}C^2m^{-1}$. (De notat că dacă r este în metri, şi sarcinile în coulombi, energia potenţială este în jouli.) Energia potenţială este egală cu lucrul ce trebuie efectuat ca să se aducă o sarcină q de la infinit la o distanţă r de o sarcină q'. În alt mediu diferit de vid, energia potenţială a interacţiunii dintre două sarcini este micşorată, iar permitivitatea vidului este înlocuită cu **permitivitatea** ε a mediului. Se obişnuieşte să se exprime permitivitatea ca un multiplu al permitivităţii vidului şi să se scrie: $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$, unde ε_r este permitivitatea relativă (sau constanta dielectrică) a mediului. Pentru apă la 25°C, $\varepsilon_r = 78{,}54$.

Energia potenţială a sarcinii q în prezenţa unei alte sarcini q' poate fi exprimată în termeni de **potenţial coulombian**, ϕ:

$$V = q \times \phi, \qquad \text{unde } \phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{q'}{r}$$

Unităţile pentru potenţial sunt jouli pe coulomb, $J\ C^{-1}$, astfel că, dacă ϕ este înmulţit cu o sarcină în coulombi, rezultatul este în jouli. Combinaţia jouli pe coulomb apare deseori în electrostatică şi se numeşte volt, V:

$$1\ V = 1J\ C^{-1}$$

(care implică relaţia 1 VC = 1 J). Dacă există mai multe sarcini, q_1, q_2, ... prezente în sistem, atunci potenţialul total al sarcinii q este suma potenţialelor generate la fiecare sarcină:

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 + \ldots$$

Mişcarea sarcinii dă naştere la un **curent electric** I. Curentul electric este măsurat în amperi, A, unde:

$$1\ A = 1\ C\ s^{-1}$$

Dacă sarcina electrică este sarcina electronilor (cum este în metale şi semiconductori), atunci un curent de 1 A reprezintă fluxul de 6×10^{18} electroni pe secundă. Dacă curentul trece dintr-o regiune de potenţial ϕ_i la ϕ_f, printr-o **diferenţă de potenţial** $\Delta\phi = \phi_f - \phi_i$, atunci viteza lucrului efectuat este

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

curentul (viteza de transfer de sarcină) înmulţit cu diferenţa de potenţial, $I \times \Delta \phi$. Viteza lucrului realizat este numită **puterea**, P, astfel că:

$$P = I \times \Delta \phi$$

Luând curentul în amperi şi diferenţa de potenţial în volţi, puterea rezultă în jouli pe secundă, sau watt, W:

$$1\ \mathrm{W} = 1\ \mathrm{J\ s^{-1}}$$

Energia totală furnizată în timpul t este putere (energie pe secundă) înmulţită cu timpul:

$$E = P \times t = I \Delta \phi \times t$$

Energia totală se obţine în jouli, dacă se ia curentul în amperi, diferenţa de potenţial în volţi şi timpul în secunde.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 4
Teoria Debye-Hückel

Se consideră o soluţie în care toţi ionii au stările lor reale, dar în care nu mai există interacţiunile lor coulombiene. Diferenţa de potenţial chimic dintre soluţia reală şi soluţia ideală este identificată cu w_e, lucrul electric al încărcării electrice a sistemului. Deci, pentru o sare M_pX_q, rezultă din ecuaţia 10.5 că:

$$\ln\gamma_{\pm} = \frac{w_e}{\varepsilon RT}, \qquad \text{unde } s = p+q \tag{1}$$

Urmează să se afle: (a) distribuţia finală a ionilor şi (b) lucrul de încărcare electrică a lor în această distribuţie

DISTRIBUŢIA IONILOR

Potenţialul coulombian la o distanţă r de un ion izolat, de sarcină z_ie, într-un mediu de permitivitate ε şi permitivitate relativă ε_r, este:

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r}, \qquad \text{unde } Z_i = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon}$$

Efectul atmosferei ionice este răspunzător de faptul că potenţialul scade cu distanţa mai puternic decât arată această expresie, iar pentru **potenţialul coulombian ecranat** se scrie:

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} e^{-r/r_D} \tag{2}$$

unde r_D este numită **lungime Debye**. Când r_D este mare, potenţialul ecranat este practic acelaşi cu potenţialul neecranat. Când r_D este mică, potenţialul ecranat este mult mai mic decât potenţialul neecranat, chiar la distanţe mici.

Pentru a calcula r_D trebuie să se cunoască modul în care densitatea de sarcină ρ_i a atmosferei ionice, respectiv sarcina pe unitatea de volum, variază cu distanţa de la ion. Densitatea de sarcină şi potenţialul electrostatic sunt corelate prin **ecuaţia lui Poisson**, care pentru o distribuţie de sarcină cu simetrie sferică este:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\phi_i}{dr}\right) = -\frac{\rho_i}{\varepsilon}$$

Înlocuind potenţialul ecranat, rezultă:

$$r_D^2 = -\frac{\varepsilon\phi_i}{\rho_i} \tag{3}$$

Pentru rezolvarea acestei ecuaţii este nevoie de o corelaţie între ρ_i şi ϕ_i.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energia unei sarcini ionice $z_j e$ la o distanţă unde se stabileşte potenţialul ϕ_i al ionului central i este:

$$E = z_j e \phi_i$$

Prin urmare, conform distribuţiei Boltzmann (vezi capitolul introductiv şi §19.1), raportul concentraţiei c_j a ionilor la o distanţă r şi concentraţia în masa soluţiei, c_j^0, este:

$$\frac{c_j}{c_j^0} = e^{-E/kT}$$

Densitatea de sarcină ρ_i la o distanţă r de ionul i este dată de concentraţia fiecărui ion înmulţită cu sarcina:

$$\rho_i = c_+ z_+ F + c_- z_- F = c_+^0 F z_+ e^{-z_+ e\Phi_i/kT} + c_-^0 F z_- e^{-z_- e\Phi_i/kT}$$

Deoarece energia medie a interacţiunii electrostatice este mică în comparaţie cu kT, ultima ecuaţie se poate scrie:

$$\rho_i = (c_+^0 z_+ + c_-^0 z_-)F - (c_+^0 z_+^2 + c_-^0 z_-^2)\left(\frac{F^2 \phi_i}{RT}\right) + \ldots$$

pentru că $f = eN_A$ şi $R = kN_a$. Primul termen în dezvoltarea în serie este zero, deoarece este o densitate de sarcină în soluţie, iar soluţia este uniformă şi neutră electric. Termenii nescrişi sunt consideraţi prea mici pentru a fi importanţi. Exprimând ec. 10.7a în funcţie de tăria ionică, singurul termen rămas este:

$$\rho_i = -\frac{2\rho F^2 I \phi_i}{RT} \qquad (4)$$

unde ρ este densitatea soluţiei. Se poate rezolva acum ecuaţia 3 şi se scoate r_D:

$$r_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2\rho F^2 I}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (5)$$

LUCRUL DE ÎNCĂRCARE ELECTRICĂ

Când se calculează coeficientul de activitate, este nevoie să se cunoască lucrul electric de încărcare a ionului central, înconjurat de amosfera lui. Deci, este necesar să se estimeze potenţialul, considerând atmosfera ionică, ϕ_{atmos}. Acest potenţial este diferenţa dintre potenţialul total, dat de ec. 4 şi potenţialul datorat ionului central singur:

$$\phi_{atmos} = \phi - \phi_{ion\ central} = Z_i\left(\frac{e^{-r/r_D}}{r} - \frac{1}{r}\right)$$

Potenţialul la ion (la $r = 0$) se obţine la limita acestei expresii, când $r \to 0$, şi deci este:

$$\phi_{atmos}(0) = -\frac{Z_i}{r_D}$$

Dacă sarcina ionului central este q şi nu $z_i e$, atunci potenţialul datorat

atmosferei lui are expresia:

$$\phi_{atmos}(0) = -\frac{q}{4\pi\varepsilon} \times \frac{1}{r_D}$$

Lucrul la aducerea unei sarcini dq într-o regiune unde potenţialul electric este $\phi_{atmos}(0)$ este:

$$dw_e = \phi_{atmos}(0)dq$$

Prin urmare, lucrul total al încărcării complete (pe mol de ioni) rezultă ca:

$$w_e = N_A \int_0^{z_i} \phi_{atmos}(0)dq = -\frac{N_A}{4\pi\varepsilon r_D} \int_0^{z_i} q dq$$

$$= -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon r_D} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\varepsilon r_D N_A} \qquad (6)$$

Se deduce din ec. 1 că logaritmul coeficientului de activitate mediu al ionilor este:

$$\ln\gamma_\pm = \frac{pw_{e,+} + qw_{e,-}}{sRT} = -\frac{(pz_+^2 + qz_-^2)F^2}{8\pi\varepsilon s N_A RT r_D}$$

Din motive de electroneutralitate: $pz_+ + qz_- = 0$, deci:

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{|z_+ z_-|F^2}{8\pi\varepsilon N_A RT r_D}$$

Dacă se înlocuieşte r_D utilizând ec. 5 şi se transformă în logaritm zecimal, expresia devine:

$$\log\gamma_\pm = -|z_+ z_-| A(I/m^\theta)^{\frac{1}{2}}$$

unde

$$A = \frac{F^3 \ln 10}{4\pi N_A}\left(\frac{\rho m^\theta}{2\varepsilon^2 R^3 T^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Relaţia de mai sus reprezintă legea limită Debye-Hückel. Pentru apă la 298 K, deoarece $\rho = 0{,}997$ g cm^{-3} şi $\varepsilon_r = 78{,}54$, rezultă $A = 0{,}509$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 5
Elemente de mecanică clasică

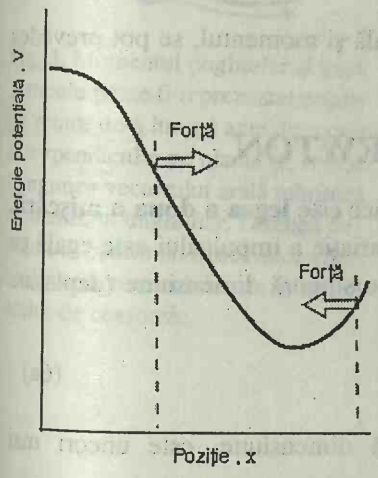


Fig. 1. Forţa care acţionează asupra unei particule este dată de panta energiei potenţiale în punctul în care se află particula. Vectorul forţă acţionează în sensul scăderii energiei potenţiale.

Se va arăta modul în care mecanica clasică descrie comportarea corpurilor prin două ecuaţii. Una din ele exprimă faptul că energia totală este constantă în absenţa forţelor externe. Celaltă ecuaţie exprimă răspunsul particulelor la forţele care acţionează asupra lor.

TRAIECTORIA ÎN TERMENI DE ENERGIE

Energia totală a unei particule este suma dintre **energia cinetică** E_k, adică energia datorită mişcării ei, şi **energia potenţială** $V(x)$, energie datorită situării ei într-un câmp de forţe:

$$E = E_k + V(x) \tag{1}$$

Forţa F este corelată cu energia potenţială, prin:

$$F = -\frac{dV}{dx} \tag{2}$$

Conform acestei expresii, direcţia forţei este spre scăderea energiei potenţiale (Fig. 1). Energia cinetică a unei particule de masă m, deplasându-se cu viteza v, este:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \tag{3}$$

Este adeseori convenabil să se exprime energia cinetică în termenii **impulsului** p. Impulsul este o mărime vectorială (adică are mărime şi direcţie, cum este viteza v). Mărimea lui, p, este legată de viteza particulei prin expresia:

$$p = mv \tag{4}$$

O particulă grea deplasându-se lent poate avea un impuls mai mare decât o particulă uşoară mişcându-se rapid. Vectorul impuls este îndreptat în direcţia de deplasare a particulei (Fig. 2). Energia totală este exprimată prin impuls astfel:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \tag{5}$$

Aceste ecuaţii pot fi utilizate în diferite moduri. De exemplu, este uşor de arătat că ele prevăd că o particulă va avea o anumită **traiectorie**, sau o poziţie definită şi un impuls definit, în orice moment. Spre exemplu, se consideră o particulă ce se deplasează liber într-o direcţie (în lungul axei x), într-o regiune unde $V = 0$ (astfel că energia este independentă de poziţie şi nu există o forţă care acţionează). Deoarece viteza reprezintă schimbarea poziţiei

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

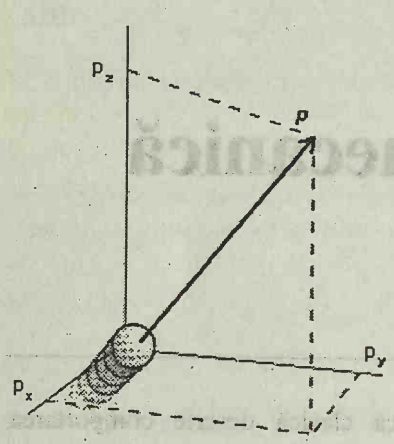


Fig. 2. Impulsul unei particule este o mărime vectorială, îndreptată în direcţia mişcării.

în timp, $v = dx/dt$, rezultă din ec. 3 că:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{2E_k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

O soluţie a acestei ecuaţii este:

$$x(t) = x(0) + \left(\frac{2E_k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

iar impulsul este:

$$p(t) = mv = m\frac{dx}{dt} = (2mE_k)^{\frac{1}{2}}$$

Rezultă că, dacă se cunosc poziţia iniţială şi momentul, se pot prevedea exact toate poziţiile şi momentele ulterioare.

LEGEA A DOUA A LUI NEWTON

A doua ecuaţie de bază a mecanicii clasice este **legea a doua a mişcării, a lui Newton**, care stabileşte că viteza de variaţie a impulsului este egală cu forţa care acţionează asupra particulei. Într-o singură dimensiune (deplasare unidimensională):

$$\frac{dp}{dt} = F \qquad (6a)$$

Deoarece $p = mdx/dt$, într-o singură dimensiune, este uneori mai convenabil ca această ecuaţie să se scrie:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F \qquad (6b)$$

Derivata a doua, d^2x/dt^2, este **acceleraţia** particulei, respectiv variaţia vitezei în timp (de-a lungul axei x). Legea a doua a lui Newton stabileşte deci că acceleraţia unei particule este proporţională cu forţa care acţionează asupra ei. Rezultă că, dacă se cunoaşte în fiecare moment forţa care acţionează în orice direcţie, atunci se va obţine traiectoria prin rezolvarea ec. 6b. Acest calcul este echivalent cu acela bazat pe energia E, însă este mai adecvat în unele aplicaţii. De exemplu, poate fi utilizat pentru a arăta că, dacă o particulă de masă m, iniţial în repaus, este supusă la o forţă constantă F într-un timp τ, atunci energia cinetică creşte de la zero la valoarea:

$$E_k = \frac{F^2\tau^2}{2m} \qquad (7)$$

şi rămâne apoi cu această energie după ce forţa încetează să acţioneze. Deoarece forţa aplicată F şi timpul τ în care ea acţionează pot fi variate după dorinţă, energia particulei poate creşte la orice valoare.

MIŞCAREA DE ROTAŢIE

Acelaşi tip de calcul poate fi aplicat la mişcarea de rotaţie liberă, formă de mişcare ce joacă un rol important în structura electronică a atomilor (unde

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

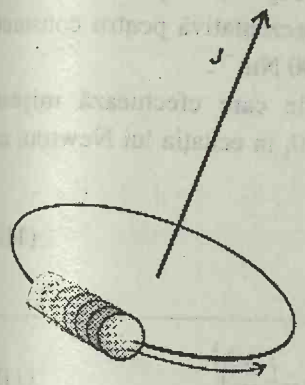


Fig. 3. Momentul unghiular al unei particule poate fi reprezentat printr-un vector de-a lungul axei de rotaţie şi perpendicular pe planul de rotaţie. Lungimea vectorului arată mărimea momentului unghiular. Direcţia de mişcare, pentru un observator aflat pe direcţia vectorului, este în sensul acelor de ceasornic

electronii se deplasează liber în jurul nucleului central), precum şi în spectroscopia moleculară (datorită rotaţiei moleculare libere). În timp ce mişcarea de *translaţie* este exprimată în funcţie de momentul *liniar* (*impulsul*), mişcarea de rotaţie a particulei în jurul unui punct central este descrisă prin **momentul ei unghiular** *J*. Momentul unghiular are şi mărime şi direcţie; mărimea lui exprimă viteza cu care circulă particulele, iar direcţia indică axa de rotaţie (Fig. 3). Mărimea momentului unghiular *J* este dată de expresia:

$$J = I\omega \tag{8}$$

unde ω este **viteza unghiulară**, respectiv viteza de schimbare a poziţiei unghiulare (variaţia unghiului în timp, în radiani pe secundă), iar *I* este **momentul de inerţie**[1]. Pentru o particulă punctuală de masă *m*, care se deplasează într-un cerc de rază *r*, momentul de inerţie este dat de expresia:

$$I = mr^2$$

Momentul unghiular al unei particule este mare dacă ea are un moment mare de inerţie (cazul unei particule grele ce se roteşte într-un cerc cu rază mare) şi o viteză unghiulară mare (astfel că ea se deplasează rapid pe traiectoria circulară).

Pentru a accelera o rotaţie este necesar să se aplice o **torsiune** *T*, respectiv o forţă de răsucire; ecuaţia lui Newton devine în acest caz:

$$\frac{dJ}{dt} = T$$

Dacă se aplică o torsiune constantă într-un timp τ, energia de rotaţie a unui corp staţionar iniţial creşte la valoarea:

$$E_k = \frac{T^2\tau^2}{2I} \tag{9}$$

(Argumentaţia acestei expresii este exact la fel cu aceea care a condus la ec. 7). Implicaţia acestei ecuaţii este că torsiunea şi perioada corespunzătoare care se aplică, pot provoca rotaţii cu orice energie.

OSCILATORUL ARMONIC

Al treilea tip fundamental de mişcare este mişcarea oscilatorie, tipul de mişcare pe care o execută atomii într-o moleculă care vibrează. Un **oscilator armonic** constă dintr-o particulă supusă unei forţe de restabilire a poziţiei, proporţională cu abaterea de la poziţia de echilibru:

$$F = -kx \tag{10}$$

Un exemplu este o particulă legată de un suport rigid printr-un resort. Constanta de proporţionalitate *k* se numeşte **constanta de forţă**; cu cât este mai rigid resortul, cu atât constanta de forţă este mai mare. Semnul negativ din expresia lui *F* (ec. 10) arată că direcţia forţei este opusă deplasării (forţa are şi mărime şi direcţie, la fel ca impulsul şi momentul unghiular). Astfel,

[1] Trebuie să fie remarcate rolurile asemănătoare ale lui *m* şi *I*, *v* şi ω, *p* şi *J*, în cazurile de translaţie şi respectiv rotaţie, deoarece acestea conduc la o cale sigură de stabilire a ecuaţiilor.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

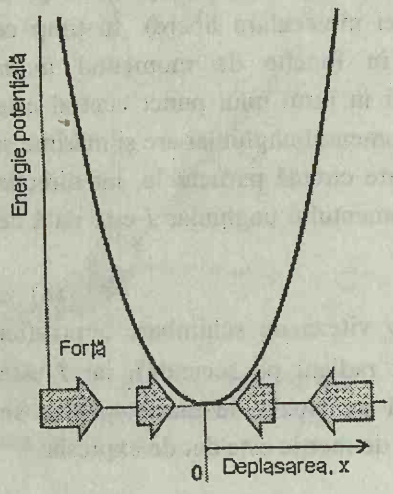


Fig. 4. Forţa care acţionează asupra unei particule în mişcare oscilatorie armonică. Forţa este îndreptată în sens opus deplasării şi mărimea sa este proporţională cu aceasta. Energia potenţială corespunzătoare are formă parabolică.

când x este pozitiv (deplasarea la dreapta în Fig. 4) forţa este negativă (acţionează spre stânga) şi invers. O valoare reprezentativă pentru constanta de forţă în cazul legăturii chimice este de circa 500 Nm^{-1}.

Se deduce expresia mişcării unei particule care efectuează mişcare armonică, prin substituirea expresiei forţei, ec. 10, în ecuaţia lui Newton, ec. 6b. Ecuaţia rezultată este:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx \qquad (11a)$$

iar o soluţie a acesteia este:

$$x = A\sin\omega t \qquad p = m\omega A\cos\omega t \qquad \text{unde } \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (11b)$$

(Pentru a verifica soluţia pentru x, aceasta se înlocuieşte în ecuaţia diferenţială; se obţine expresia pentru impuls din $p = m\,dx/dt$). Expresiile de mai sus arată că poziţia particulei variaza **armonic** (adică în forma $\sin\omega t$) cu o frecvenţă $\nu = \omega/2\pi$. Ele arată de asemenea că particula este staţionară ($p = 0$), când deplasarea x are valoarea maximă A, numită **amplitudinea** mişcării.

Energia totală a oscilatorului armonic clasic este proporţională cu pătratul amplitudinii mişcării lui. Pentru confirmare, exprimăm energia cinetică:

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{(m\omega A\cos\omega t)^2}{2m} = \frac{1}{2}m^2A^2\cos^2\omega t$$

Deoarece $\omega=(k/m)^{1/2}$, expresia poate fi scrisă ca:

$$E_k = \tfrac{1}{2}kA^2\cos^2\omega t$$

Dar, forţa unui oscilator este $F = -kx$, astfel că din ecuaţia $F = -dV/dx$, rezultă energia potenţială a oscilatorului armonic:

$$V = \tfrac{1}{2}kx^2 \qquad (12)$$

şi deci:

$$V = \tfrac{1}{2}kA^2\sin^2\omega t$$

Prin urmare, energia totală este:

$$E = \tfrac{1}{2}kA^2\cos^2\omega t + \tfrac{1}{2}kA^2\sin^2\omega t = \tfrac{1}{2}kA^2 \qquad (13)$$

(s-a utilizat $\cos^2\omega t + \sin^2\omega t = 1$). Deci, energia oscilatorului este constantă, iar pentru o constantă de forţă dată, este determinată de deplasarea maximă. Rezultă că energia unei particule oscilante poate fi mărită la orice valoare, prin întinderea resortului la amplitudinea dorită, A. Este important de menţionat că frecvenţa mişcării depinde numai de caracteristicile oscilatorului (reprezentate prin k şi m) şi este independentă de energie; amplitudinea nu depinde de frecvenţă şi determină energia prin relaţia $E = \frac{1}{2}kA^2$. Cu alte cuvinte, particula va oscila cu aceeaşi frecvenţă, independent de amplitudinea mişcării.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 6
Elemente de mecanică cuantică

Mecanica cuantică poate fi formulată într-o varietate de moduri. O cale elementară rezonabilă este enunţarea unei serii de postulate de bază şi deducerea ulterioară din acestea a întregului edificiu al teoriei. Aceste postulate sunt fundamentale şi nu au altă justificare profundă decât faptul că au fost confirmate experimental. Un set de postulate care poate fi folosit este următorul:

(1) Starea unui sistem este complet descrisă de funcţia de undă ψ, care este o funcţie de coordonatele tuturor particulelor şi de timp.

(2) Mărimile observabile Ω sunt reprezentate de operatorii $\hat{\Omega}$, aleşi astfel încât să satisfacă o relaţie de comutare particulară (vezi mai departe).

(3) Când un sistem este descris de o funcţie de undă ψ, valoarea medie a mărimii observabile Ω este egală cu valoarea aşteptată a operatorului corespunzător.

(4) Dacă ψ este o funcţie proprie a operatorului $\hat{\Omega}$ corespunzând mărimii observabile care interesează, atunci determinarea valorii lui Ω duce întotdeauna la un rezultat, valoarea proprie corespunzătoare lui $\hat{\Omega}$. Dacă ψ nu este o funcţie proprie a operatorului $\hat{\Omega}$, o măsurătoare singulară a lui Ω dă un singur rezultat, care este *una* din valorile proprii ale lui $\hat{\Omega}$; probabilitatea de a fi măsurată o valoare proprie anumită, ω_n, este egală cu $|c_n|^2$, unde c_n este coeficientul funcţiei proprii ψ la dezvoltarea în serie a funcţiei ψ în termenii acestor funcţii proprii.

În postulatul 1, prin "descrierea" stării se înţelege că funcţia de undă conţine toate informaţiile accesibile determinării experimentale. În general, funcţia de undă variază în timp, ceea ce corespunde stării sistemului evoluând în timp (de exemplu, sub influenţa unor câmpuri electrice şi magnetice aplicate). Evoluţia funcţiei de undă în timp este dată de ecuaţia Scrödinger dependentă de timp:

$$H\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \qquad (1)$$

unde H este operatorul hamiltonian pentru sistem, operator corespunzînd energiei totale.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Postulatul 2 este incomplet când vrem să cunoaştem regula fundamentală de comutare pe care operatorii trebuie să o satisfacă. O **regulă de comutare** este un enunţ despre valoarea **comutatorului**:

$$\left[\hat{\Omega}_1,\hat{\Omega}_2\right]=\hat{\Omega}_1\hat{\Omega}_2-\hat{\Omega}_2\hat{\Omega}_1 \qquad (2)$$

pentru doi operatori. Tot postulatul 2 arată că toţi operatorii din mecanica cuantică trebuie să fie selectaţi, astfel ca toţi operatorii de poziţie şi de impuls să satisfacă:

$$[\hat{x},\hat{p}]=i\hbar \qquad (3)$$

Acesta este un postulat fundamental şi nu poate fi dedus din alte principii. Pentru a vedea că alegerea operatorilor:

$$\hat{x}=x\times \qquad \hat{p}=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$$

este compatibilă cu postulatul, se consideră calculul următor:

$$[\hat{x},\hat{p}]\psi=(\hat{x}\,\hat{p}-\hat{p}\,\hat{x})\psi=\left(x\times\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}x\times\right)\psi$$

Termenul al doilea din paranteză este derivata produsului funcţiilor (x şi ψ) şi deci poate fi scris:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}x\psi=\frac{\hbar}{i}\left(\Psi+x\frac{d\psi}{dx}\right)$$

Înlocuind această expresie în aceea de mai sus, se obţine:

$$[\hat{x},\hat{p}]\psi=-\frac{\hbar}{i}\psi=i\hbar\psi$$

ceea ce concordă cu cerinţele pentru valoarea comutatorului.

Postulatul 3 a fost deja discutat în text (capitolul 11). Valoarea de aşteptare este valoarea medie a unei mărimi, cum ar fi poziţia sau impulsul. Pentru a calcula valoarea medie a poziţiei, de exemplu, se ponderează valoarea lui x cu probabilitatea pe care o are particula să se găsească într-un domeniu infinitezimal dx la distanţa x, care este $\psi^*\psi dx$, pentru o funcţie de undă normalizată la 1; apoi se însumează pe toate aceste poziţii:

$$\langle x\rangle=\int\psi^*\psi dx$$

O expresie similară se aplică pentru fiecare din celelalte mărimi observabile. La integrală, operatorul se găseşte între cele două funcţii de undă, din motive explicate în text.

Postulatul 4 constituie esenţa interpretării probabilistice a mecanicii cuantice. El afirmă că dacă sistemul este descris printr-o funcţie de undă care nu este o funcţie proprie a operatorului care interesează (cum ar fi de exemplu impulsul), nu se poate prevedea rezultatul. Se ştie că se va măsura *una* din valorile proprii ale operatorului, dar nu se poate prevedea care anume. Totuşi, valoarea *medie* a tuturor măsurătorilor de acest fel este bine definită şi poate fi dedusă din funcţia de undă, prin calculul valorii de aşteptare a operatorului.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 7
Ecuaţii diferenţiale

O ecuaţie diferenţială este o relaţie între derivatele unei funcţii şi însăşi funcţia, ca de exemplu:

$$a\frac{d^2y}{dx^2}+b\frac{dy}{dx}+cy=0$$

Coeficienţii a, b, etc., nu trebuie să fie neapărat nişte constante, ci pot fi funcţii de x. **Ordinul** ecuaţiei diferenţiale este ordinul celei mai mari derivate care apare; ecuaţia diferenţială de mai sus este deci de ordinul 2. Numai rareori în ştiinţă se întâlnesc ecuaţii diferenţiale de ordin mai mare decât 2. Soluţia ecuaţiei diferenţiale este o expresie pentru y în funcţie de x şi conţine şi coeficienţii (notaţi mai sus cu a, b şi c) care intervin. Procesul prin care se rezolvă o astfel de ecuaţie este integrarea, astfel că în cazurile simple se efectuează integrarea simplă. O **soluţie generală** a ecuaţiei diferenţiale este cea mai generală soluţie, fiind exprimată în termenii mai multor constante. Când se evaluează constantele prin aplicarea unor anumite **condiţii iniţiale** (dacă o variabilă este timpul) sau **condiţii la limită** (pentru a îndeplini anumite restricţii spaţiale ale soluţiilor), atunci se obţine **soluţia particulară** a ecuaţiei. O ecuaţie diferenţială de ordinul 1 cere specificarea *unei singure* condiţii la limită (sau iniţială); o ecuaţie diferenţială de ordin 2 necesită specificarea a *două* astfel de condiţii, şi aşa mai departe.

Ecuaţiile diferenţiale de ordinul 1 pot fi adesea rezolvate prin integrare directă. De exemplu, ecuaţia:

$$\frac{dy}{dx}=axy$$

în care a este o constantă, poate fi rearanjată în forma:

$$\frac{dy}{y}=axdx$$

şi apoi integrată:

$$\ln y=\tfrac{1}{2}ax^2+A$$

unde A este o constantă de integrare. Dacă se cunoaşte că $y = y_0$ când $x = 0$ (de exemplu), atunci $A = \ln y_0$ şi deci soluţia particulară a ecuaţiei este:

$$\ln y=\tfrac{1}{2}ax^2+\ln y_0$$

Expresia se rearanjează în forma:

$$y=y_0e^{\frac{1}{2}ax^2}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuaţiile diferenţiale de ordinul 1 care au o formă mai complexă pot fi adesea rezolvate printr-o susbstituţie adecvată. De exemplu, este convenabil să încercăm substituţia $y = sx$ şi să schimbăm variabilele de la x şi y la x şi s. O altă transformare pe care o putem face este $x = u + a$, $y = v + b$ şi să selectăm apoi pe a şi b pentru a simplifica forma expresiei rezultate.

Ecuaţiile diferenţiale de ordinul 2 sunt în general mult mai dificil de rezolvat decât cele de ordinul 1. Soluţii generale pentru multe ecuaţii de acest fel se găsesc apelând la tabele; o sursă foarte utilă este *Handbook of Mathematical Functions*, M.Abramowitz şi I.A.Stegun, Dover, New York (1965). O metodă foarte utilizată (care se poate aplica pentru ecuaţia Schrödinger pentru atomul de hidrogen şi pentru oscilatorul armonic) este exprimarea soluţiei ca o serie de puteri:

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n$$

şi apoi folosirea ecuaţiei diferenţiale pentru a găsi o relaţie între coeficienţi. Prin această metodă rezultă, de exemplu, polinoamele hermitice, care sunt părţi ale soluţiei ecuaţiei Schrödinger a oscilatorului armonic. Toate ecuaţiile diferenţiale de ordinul al doilea care apar în acest manual au soluţiile tabelate în *Manualul de probleme*, iar tehnicile specializate pentru determinarea soluţiilor lor se găsesc în manualele de matematică.

O **ecuaţie diferenţială cu derivate parţiale** este o ecuaţie diferenţială cu mai mult de o variabilă. Un exemplu este:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = a\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

unde y este o funcţie de două variabile, x şi t. În anumite cazuri, ecuaţiile diferenţiale cu derivate parţiale se pot separa în ecuaţii diferenţiale obişnuite. Astfel, ecuaţia Schrödinger pentru particula în groapa cu două dimensiuni (ec. 12.11) poate fi separată, scriind funcţia de undă $\psi(x, y)$ ca un produs $X(x)Y(y)$; rezultă separarea ecuaţiei diferenţiale cu derivate parţiale de ordinul 2 cu variabilele x şi y. Un ajutor pentru realizarea unei astfel de separări de variabile îl constituie simetria sistemului, dar sunt necesare deseori schimbări de variabilă adecvate. Menţionăm din nou că, la nivel elementar, soluţiile ecuaţiilor diferenţiale cu derivate parţiale se găsesc cel mai bine în surse tabelate.

Un procedeu obişnuit de a soluţiona ecuaţii diferenţiale complexe, care nu par să aibă soluţii analitice (în particular ecuaţiile din cinetica chimică şi ecuaţia Schrödinger pentru potenţiale exprimate într-o formă incomodă) este adoptarea metodelor numerice de rezolvare. Sunt larg utilizate pachete de programe (cum ar fi Mathematica sau Mathcad), cu care se poate rezolva aproape orice ecuaţie. Procedeul general al unor astfel de programe pentru rezolvarea unei ecuaţii de forma $df/dx = g(x)$, este următorul: se aproximează mai întâi elementul infinitezimal $df = g(x)dx$ prin mărimea finită mică $\delta f = g(x)\delta x$, astfel că:

$$f(x + \delta x) = f(x) + g(x)\delta x$$

```
Introduceţi mărimea pasului
Introduceţi valorile iniţială şi finală
ale lui x
Evaluează f(x iniţial)
Ciclu de la valoarea iniţială a lui x la
valoarea sa finală
    Evaluează f(x + pas) =
     f(x) + g(x) * pas
    Stochează f(x)
Repetă ciclul
```

şi apoi se efectuează calculul numeric cu un program de forma celui de pe margine.

Există totuşi unele probleme legate de procedeele de integrare simplă. Una din ele este aceea că folosirea valorii lui $g(x)$ la începutul intervalului la care calculăm $f(x + \delta x)$ poate fi imprecisă. Această sursă de erori este evitată prin utilizarea **metodelor predictor-corector**, care fac predicţii ale ultimei valori a lui g pe baza valorii anterioare. O altă problemă este că un termen al ecuaţiei poate varia lent în timp ce celălalt termen poate varia rapid. Astfel, în timp ce suntem tentaţi să folosim o valoare mare a pasului pentru primul termen al ecuaţiei, al doilea termen cere ca mărimea pasului să fie mică. Ecuaţiile diferenţiale cu viteze de variaţie foarte diferite pentru termeni, sunt denumite "stiff" (dificile) şi sunt greu de integrat fără subrutine speciale.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 8
Oscilatorul armonic

Ecuaţia Schrödinger pentru un oscilator armonic este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\psi=E\psi$$

Forma ecuaţiei se simplifică introducând următoarele simboluri:

$$y=\frac{x}{\alpha} \qquad \varepsilon=\frac{E}{\frac{1}{2}\hbar\omega} \qquad \alpha=\left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{\frac{1}{4}} \qquad \omega=\left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Ecuaţia devine:

$$\frac{d^2\psi}{dy^2}+(\varepsilon-y^2)\psi=0$$

O cale de rezolvare a acestei ecuaţii este aflarea mai întâi a **soluţiilor asimptotice**, care arată cum se comportă funcţiile de undă când $x \to \pm\infty$. Când x (şi deci şi y) are valori mari, termenul ε din paranteză poate fi neglijat faţă de y^2, iar ecuaţia se simplifică:

$$\frac{d^2\psi}{dy^2}-y^2\psi=0$$

Această ecuaţie poate fi rezolvată prin integrare directă, iar una din soluţii este:

$$\psi \sim e^{y^2/2}$$

deoarece

$$\frac{d^2\psi}{dy^2}=\frac{d^2}{dy^2}e^{y^2/2}=e^{y^2/2}+y^2e^{y^2/2}\sim y^2e^{y^2/2}=y^2\psi$$

(Semnul ~ indică "egal asimptotic", ceea ce înseamnă că două mărimi devin egale în anumite limite, în acest caz când y tinde către infinit). Totuşi, această soluţie nu are sens fizic, deoarece creşte rapid cu deplasarea şi tinde spre infinit. Altă soluţie este $e^{-\frac{1}{2}y^2}$ care corespunde la deplasări mari pozitive şi negative, şi este astfel acceptabilă. Deci, în această etapă, se cunoaşte că la deplasări mari toate funcţiile de undă ale oscilatorului armonic tind către zero, cum sunt ramurile unei curbe-clopot gaussiană.

Următoarea etapă o reprezintă ipoteza că funcţia de undă exactă are forma:

$$\psi=fe^{-\frac{1}{2}y^2}$$

unde f este o funcţie care nu creşte la infinit mai rapid decât scade expresia

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$e^{-\frac{1}{2}y^2}$ către zero; astfel, $fe^{-\frac{1}{2}y^2}$ rămâne acceptabilă la deplasări mari. Se înlocuieşte această soluţie în ecuaţia exactă şi se obţine:

$$f'' - 2yf' + (\varepsilon - 1)f = 0$$

unde $f' = df/dy$ şi $f'' = d^2f/dy^2$. Această ecuaţie diferenţială, numită şi "ecuaţia Hermite" este una din ecuaţiile cele mai studiate de matematicieni, fiind cunoscute soluţiile ei.

Soluţiile acceptabile ale ecuaţiei Hermite (acelea care nu tind spre infinit mai repede decât tinde către zero factorul $e^{-\frac{1}{2}y^2}$, astfel că produsul nu este niciodată infinit) există numai pentru ε egal cu un număr întreg pozitiv şi impar. Prin urmare, se scrie $\varepsilon = 2v + 1$, cu $v = 0, 1, 2, \ldots$ Din relaţia dintre E şi ε urmează că nivelele de energie ale oscilatorului sunt

$$E_v = (2v+1)\times\frac{1}{2}\hbar\omega$$

Dacă se cunosc soluţiile ecuaţiei Hermite, pot fi obţinute formele funcţiilor de undă. Soluţiile pentru v, un număr pozitiv întreg, sunt polinoame Hermite H_v, care sunt polinoame generate prin diferenţierea lui e^{-y^2} de v ori:

$$H_v = (-1)^v e^{y^2}\left(\frac{d}{dy}\right)^v e^{-y^2}$$

Formele explicite ale primelor polinoame[1] se pot găsi în tabelul 12.1, unde sunt date şi câteva din cele mai importante proprietăţi.

[1] Un polinom în x are forma $a_0 + a_1x + \ldots + a_nx^n$ tinzând către un număr finit de termeni. El este diferit de funcţia cos x ,de exemplu, care are un număr infinit de termeni, când este exprimat în acelaşi mod.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 9
Mişcarea de rotaţie

Ecuaţia Schrödinger pentru rotaţia în trei dimensiuni este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \tag{1}$$

Efectul operatorului ∇^2 asupra funcţiei de undă în coordonate sferice (coordonate recomandate pentru utilizarea în această problemă de rotaţie) este:

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\psi + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\psi \tag{2a}$$

unde

$$\Lambda^2\psi = \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) \tag{2b}$$

Aceste ecuaţii par complicate, dar pot fi destul de uşor simplificate. Astfel, deoarece particula se deplasează pe suprafaţa unei sfere, raza nu este variabilă, iar diferenţialele în raport cu r pot fi ignorate. Mai mult, V este o constantă pe suprafaţa unei sfere şi poate fi luată egală cu zero. Deci, ecuaţia 1 se simplifică la:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\Lambda^2\psi = E\psi$$

care se rearanjează în forma:

$$\Lambda^2\psi = -\frac{2IE}{\hbar^2}\psi \tag{3}$$

De notat modul cum apare automat momentul de inerţie, $I = mr^2$.

Ecuaţia 3 este o ecuaţie diferenţială cu derivate parţiale în cele două variabile unghiulare θ şi ϕ, dar ea poate fi separată în două ecuaţii diferenţiale obişnuite prin procedeul de separare a variabilelor. Astfel, se scrie:

$\psi = \Theta\Phi$

unde Θ este o funcţie numai de θ, iar Φ este o funcţie numai de ϕ. Cu această factorizare de probă se obţine:

$$\Lambda^2\psi = \frac{\Theta}{\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \frac{\Phi}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta} = -\frac{2IE}{\hbar^2}\Theta\Phi$$

Împărţirea prin $\Theta\Phi$ dă:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\Phi''}{\Phi}+\frac{1}{\Theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\Theta'\sin\theta)=-\frac{2IE}{\hbar^2}$$

unde $\Theta' = d\Theta/d\theta$ şi $\Phi'' = d^2\Phi/d\phi^2$. Ne asigurăm că fiecare termen depinde numai de o variabilă, prin înmulţire cu $\sin^2\theta$;

$$\frac{\Phi''}{\Phi}+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}(\Theta'\sin\theta)=-\frac{2IE}{\hbar^2}\sin^2\theta$$

Primul termen depinde numai de ϕ, iar restul depinde numai de θ. Prin urmare, din aceleaşi considerente ca în §12.2, primul termen trebuie să fie egal cu o constantă, care din motive ce vor fi arătate ulterior, se notează cu $-m_l^2$ Separarea efectuată este deci corectă, şi după rearanjare rămân două ecuaţii diferenţiale obişnuite, ce trebuie rezolvate:

$$\Phi''=-m_l^2\Phi$$

$$\sin\theta\frac{d}{d\theta}(\Theta'\sin\theta)+\left(\frac{2IE}{\hbar^2}\sin\theta-m_l^2\right)\Theta=0$$

Prima ecuaţie din acest sistem este aceeaşi cu ecuaţia particulei pe un cerc. Condiţiile la limită ciclice sunt aceleaşi, astfel că soluţiile permise sunt aceleaşi (ec. 12.26b). Se poate scrie deci:

$$\Phi_{m_l}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\varphi}\qquad m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

Totuşi, deoarece m_l apare şi în ecuaţia cu Θ, trebuie să fim atenţi dacă nu cumva condiţiile la limită pentru Θ pot restrânge valorile pe care le poate lua m_l.

Ecuaţia pentru Θ a fost studiată extensiv de matematicieni. Revenim la o formă standard efectuând substituţiile:

$$\zeta=\cos\theta\qquad l(l+1)=\frac{2IE}{\hbar^2}$$

unde l este un parametru adimensional (care poate fi considerat un număr cuantic). Deoarece:

$$\frac{d}{d\theta}=\frac{d\zeta}{d\theta}\frac{d}{d\zeta}=-\sin\theta\frac{d}{d\zeta}$$

$$\sin\theta=(1-\cos^2\theta)^{\frac{1}{2}}=(1-\zeta^2)^{\frac{1}{2}}$$

ecuaţia se transformă în:

$$(1-\zeta^2)\frac{d^2\Theta}{d\zeta^2}-2\zeta\frac{d\Theta}{d\zeta}+\left[l(l+1)-\frac{m_l^2}{1-\zeta^2}\right]\Theta=0$$

Această ecuaţie diferenţială este cunoscută ca **ecuaţia Legendre asociată** (deoarece este asociată cu o altă ecuaţie numită ecuaţia Legendre). Ecuaţia Legendre asociată are soluţii permise (adică soluţii cu o singură valoare şi care nu devin infinit) atâta timp cât sunt îndeplinite două condiţii:

(a) $l = 0, 1, 2, \ldots$ (b) $m_l \le l$

Înseamnă că există soluţii permise numai pentru l număr întreg nenegativ, iar valoarea absolută a numărului m_l nu trebuie să depăşească l (este

a doua restricţie pentru m_l, menţionată mai sus). Dacă sunt satisfăcute aceste două condiţii, funcţiile Θ, care acum vor fi notate cu $\Theta_{l,|m_l|}$, sunt **funcţiile Legendre asociate**. Ele pot fi scrise în termenii funcţiilor sinus şi cosinus, iar primele dintre ele sunt prezentate în tabelul 12.3, drept componente ale armonicelor sferice, $Y = \Theta\Phi$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 10
Coordonatele centrului de masă

Ecuaţia Schrödinger pentru un atom de hidrogen este:

$$H_{\text{total}}\psi = E\psi$$

unde

$$H_{\text{total}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N^2 + V$$

cu m_e - masa electronului, m_N - masa nucleului şi V - energia potenţială coulombiană. Operatorii laplacieni se diferenţiază prin coordonatele electronului şi ale nucleului, de exemplu ∇_e^2 include termeni cum ar fi $\partial^2/\partial x_e^2$, unde x este coordonata x a electronului. Se va arăta că ecuaţia poate fi exprimată în termenii distanţei dintre particule, r, şi poziţia centrului de masă, R. Se va face transformarea derivatelor în funcţie de coordonata x, iar celelalte operaţii vor urma aceeaşi cale.

Poziţia centrului de masă este la:

$$X = \frac{m_e}{m}x_e + \frac{m_N}{m}x_N$$

cu m - masa totală. Distanţa dintre particule este:

$$x = x_e - x_N$$

Se poate scrie:

$$\frac{\partial}{\partial x_e} = \frac{\partial X}{\partial x_e}\times\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_e}\times\frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_e}{m}\times\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_N} = \frac{m_N}{m}\times\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}$$

Partea cu x a sumei celor doi operatori Laplace devine:

$$\frac{1}{m_e}\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{1}{m_N}\frac{\partial^2}{\partial x_N^2} = \frac{1}{m}\frac{\partial^2 x}{\partial X^2} + \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Componentele cu y şi z se tratează similar, astfel că:

$$\frac{1}{m_e}\nabla_e^2 + \frac{1}{m_N}\nabla_N^2 = \frac{1}{m}\nabla_{cm}^2 + \frac{1}{\mu}\nabla^2$$

unde:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}$$

Se scrie acum funcţia de undă globală ca:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Psi = \chi(R)\psi(r)$$

iar hamiltonianul ca:

$$H_{\text{total}} = H_{\text{cm}} + H$$

unde

$$H_{\text{cm}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\text{cm}}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V$$

şi se aplică procedeul separării variabilelor. Ecuaţia totală este:

$$\{H_{\text{cm}}\chi(R)\}\psi(r) + \chi(R)\{H\psi(r)\} = E\chi(R)\psi(r)$$

iar prin împărţire cu $\chi(R)\psi(r)$ rezultă:

$$\frac{H_{\text{cm}}\chi(R)}{\chi(R)} + \frac{H\psi(r)}{\psi(r)} = E$$

Primul termen este independent de r, iar al doilea este independent de R; deci ecuaţia este separabilă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 11
Separarea mişcării interne

Ecuaţia lui Schrödinger pentru un atom hidrogenoid este:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

În coordonate sferice, operatorul Laplace se separă în operatorul Legendre (care acţionează numai la variabile unghiulare) şi derivatele în raport cu r (vezi *Anexa 9*), iar ecuaţia lui Schrödinger devine:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\psi\right) + V\psi = E\psi$$

Dacă se notează $\psi = RY$, se obţine:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{Y}{r}\frac{\partial^2(rR)}{\partial r^2} + \frac{R}{r^2}\Lambda^2 Y\right) + VRY = ERY$$

În continuare împărţim cu RY şi reorganizăm termenii, astfel că rezultă:

$$\left(-\frac{\hbar^2 r^2}{2\mu(rR)}\frac{\partial^2(rR)}{\partial r^2} + Vr^2 - Er^2\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu Y}\Lambda^2 Y = 0$$

Paranteza conţine termeni care depind numai de rază, iar termenul rămas depinde numai de unghiuri; prin urmare şi paranteza şi termenul rămas sunt egale cu o constantă şi deci ecuaţia este separabilă. Deoarece armonicele sferice satisfac relaţia:

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y$$

rezultă că ecuaţia de mai sus ia forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2 r^2}{2\mu(rR)}\frac{\partial^2(rR)}{\partial r^2} + Vr^2 - Er^2\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} = 0$$

care se mai poate scrie ca:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2(rR)}{\partial r^2} + \left(V + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right)rR = ErR$$

Dacă în aceasta se notează $\Pi = rR$, se obţine ec. 13.8a.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 12
Principiul lui Pauli

Principiul excluziunii al lui Pauli este un caz particular al unui principiu general numit **principiul lui Pauli** (principiul identităţii microparticulelor):

> Când se permută identităţile a doi fermioni identici, funcţia de undă totală îşi schimbă semnul.
> Când îşi schimbă identitatea între ei doi bosoni identici, funcţia de undă totală îşi păstrează semnul.

Fermionii sunt particule cu spin semi-întreg şi includ: electronii, protonii, neutronii şi unele nuclee atomice. Printre bosoni se includ: fotonii (s = 1), câteva nuclee atomice şi unii atomi. Prin "funcţia de undă totală" se înţelege funcţia de undă globală, care include şi spinul particulelor.

Se consideră funcţia de undă pentru doi electroni, $\psi(1, 2)$. Principiul lui Pauli implică existenţa unei legi naturale (rezultat al teoriei relativităţii) care enunţă că funcţia de undă trebuie să-şi schimbe semnul dacă se interschimbă identităţile lui 1 şi 2, oriunde se află funcţia de undă:

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1)$$

Legătura acestei forme generale a principiului Pauli cu principiul excluziunii poate fi ilustartă prin următoarea argumentaţie, care are trei etape.

Într-un atom hidrogenoid, un electron, notat cu 1, are o funcţie de undă care este soluţia ecuaţiei Schrödinger:

$$H_1\psi(1) = E_1\psi(1)$$

Un electron, pe care îl putem nota cu 2, într-un atom hidrogenoid are o funcţie de undă, soluţie a ecuaţiei:

$$H_2\psi(2) = E_2\psi(2)$$

Când sunt prezenţi în acelaşi atom ambii electroni, hamiltonianul este:

$$H = H_1 + H_2 + V_{12}$$

unde V_{12} reprezintă energia potenţială de repulsie dintre electroni. Dacă se ignoră această interacţiune, funcţia de undă comună celor doi electroni este $\psi(1)\psi(2)$.

Pentru a aplica principiul lui Pauli, să discutăm funcţia de undă totală, adică funcţia de undă incluzând spinul. Există trei posibilităţi pentru cei doi spini:

amândoi α, notaţi $\alpha(1)\alpha(2)$
amândoi β, notaţi $\beta(1)\beta(2)$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

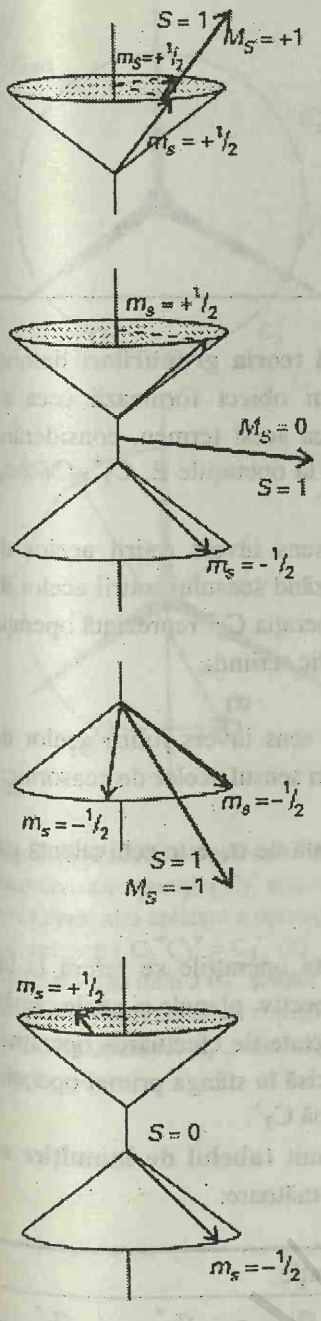


Fig. 1. Cele patru stări de spin care pot apare în cazul a doi electroni. Trei dintre acestea au o rezultantă corespunzând lui $S = 1$, iar una are rezultanta nulă, corespunzând valorii $S = 0$. Această figură reprezintă o sumarizare a Fig. 13.18 şi 13.24.

unul α şi celălalt β, cu notaţia $\alpha(1)\beta(2)$ sau $\beta(1)\alpha(2)$

Deoarece nu putem preciza care electron este α şi care este β, în ultimul caz este adecvat să exprimăm stările de spin sub formă de combinaţii liniare:

$$\sigma_+(1, 2) = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$$

$$\sigma_-(1, 2) = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$$

deoarece se permite ca un spin să fie α şi celălalt să fie β cu probabilitate egală (Fig. 1). Prin urmare, funcţia de undă totală a sistemului este produsul dintre partea orbitală $\psi(1)\psi(2)$ şi una din cele patru stări de spin:

$\psi(1)\psi(2)\alpha(1)\alpha(2)$ $\psi(1)\psi(2)\beta(1)\beta(2)$

$\psi(1)\psi(2)\sigma_+(1, 2)$ $\psi(1)\psi(2)\sigma_-(1, 2)$

În continuare se va ţine seama de principiul lui Pauli. El afirmă că dacă o funcţie de undă trebuie să fie permisă (pentru electroni), ea trebuie să-şi schimbe semnul când electronii se permută. În fiecare caz, permutarea identităţilor 1 şi 2 converteşte factorul $\psi(1)\psi(2)$ în $\psi(2)\psi(1)$, ceea ce nu modifică nimic, deoarece ordinea de multiplicare a funcţiilor de undă nu schimbă valoarea produsului. Acelaşi lucru este adevărat şi pentru $\alpha(1)\alpha(2)$ şi $\beta(1)\beta(2)$. Prin urmare, primele două produse globale nu sunt permise, deoarece ele nu schimbă semnul. Combinaţia $\sigma_+(1, 2)$ se schimbă astfel:

$$\sigma_+(2, 1) = \alpha(2)\beta(1) + \beta(2)\alpha(1) = \sigma_+(1, 2)$$

deoarece este o simplă scriere a originalului, într-o altă ordine. Deci, nici al treilea produs global nu este permis.

În final să considerăm $\sigma_-(1, 2)$:

$$\sigma_-(2, 1) = \alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1) = -\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} = -\sigma_-(1, 2)$$

Se constată că el îşi schimbă semnul (este "antisimetric"). Aşadar produsul $\psi(1)\psi(2)\sigma_-(1, 2)$ îşi schimbă semnul la permutarea particulelor şi deci este o soluţie acceptabilă.

Se observă că numai una din cele patru stări posibile este permisă de principiul lui Pauli, iar aceasta are un spin α şi un spin β. Acesta este deci conţinutul principiului excluziunii al lui Pauli. Principiul excluziunii este neadecvat când orbitalii ocupaţi de electroni sunt diferiţi, iar ambii electroni pot avea (dar nu este necesar sa aibă) aceeaşi stare de spin. Cu toate acestea, chiar dacă funcţia de undă globală este antisimetrică, ea trebuie să satisfacă principiul lui Pauli.

ANEXA 13
Grupuri

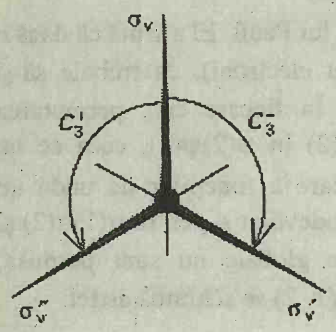


Fig. 1. Operaţiile de simetrie ale grupului C_{3v}.

Teoria matematică a simetriei este numită **teoria grupurilor**, datorită faptului că operaţiile de simetrie asupra unui obiect formează ceea ce matematicienii numesc un "grup". Se va explica acest termen, considerând NH_3, care aparţine grupului C_{3v} şi este simetric la operaţiile E, C_3^+, C_3^-, σ_v, σ_v' şi σ_v'' (Fig. 1).

Operaţia C_3^+ este o rotaţie de 120° în sens invers rotirii acelor de ceasornic, iar operaţia C_3^- este rotaţia corespunzând sensului rotirii acelor de ceasornic. Este clar că operaţia C_3^+ urmată de operaţia C_3^- reprezintă operaţia identitate E. Această corelaţie se exprimă simbolic scriind:

$$C_3^- C_3^+ = E$$

Similar, două rotaţii succesive cu 120° în sens invers rotirii acelor de ceasornic (Fig. 2a) sunt echivalente cu o rotaţie în sensul acelor de ceasornic:

$$C_3^+ C_3^+ = C_3^-$$

Se observă din Fig. 2b că operaţia C_3^+ urmată de σ_v este echivalentă cu σ_v'', astfel că se poate scrie:

$$\sigma_v C_3^+ = \sigma_v''$$

De notat că lucrând cu aceste relaţii, toate operaţiile se referă la un aranjament fixat al elementelor de simetrie. Respectiv, planele şi axele rămân pe loc, acolo unde au fost trasate şi nu sunt afectate de efectuarea operaţiei. De notat de asemenea că a doua operaţie este scrisă în stânga primei operaţii, astfel că în ultimul exemplu, σ_v este realizată după C_3^+.

Tabelul tuturor acestor combinaţii este numit **tabelul de înmulţire al grupului**; pentru operaţia C_{3v} el este de forma următoare:

Operaţia	Prima operaţie					
a doua	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^+	C_3^+	C_3^-	E	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ_v''	σ_v	σ_v'
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'	E	C_3^-	C_3^+
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_v''	C_3^+	E	C_3^-
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

O examinare a tabelului de înmulţire al grupului ne arată că *rezultatul*

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

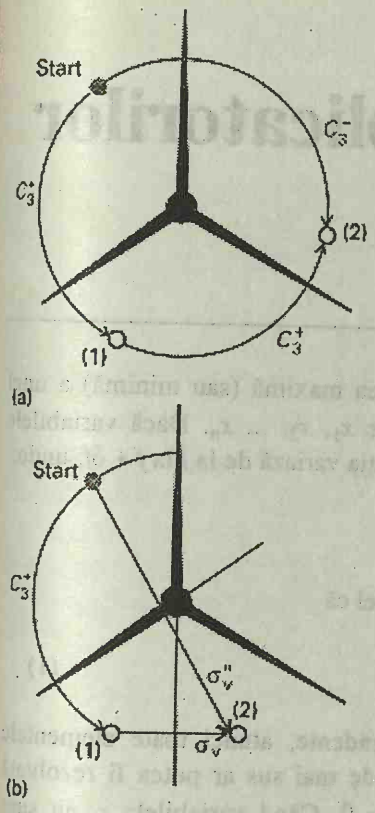


Fig. 2. (a) Efectul a două aplicări succesive ale operaţiei C_3^+ este echivalent cu o aplicare a operaţiei C_3^-, respectiv $C_3^+C_3^+ = C_3^-$. (b) Aplicarea mai întâi a C_3^+ şi apoi a lui σ_v este echivalentă cu o singură aplicare a operaţiei σ_v'', adică $\sigma_v C_3^+ = \sigma_v''$.

operaţiilor de simetrie succesive este întotdeauna echivalent cu o singură operaţie de simetrie a grupului. Această comportare este numită **proprietate a grupului**. Proprietatea grupului este caracteristica principală a structurii grupurilor: un set de h operaţii g_1, g_2, ... g_h formează un grup dacă ele satisfac proprietatea grupului, împreună cu următoarele condiţii:

(1) Se include identitatea E, respectiv un element pentru care $Eg_i = g_iE = g_i$, pentru toate elementele g_i (operaţiile grupului).
(2) Se include inversul fiecărui element (g_i^{-1}), respectiv elementul pentru care $g_ig_i^{-1} = g_i^{-1}g_i = E$
(3) Regula de combinare este asociativă, în sensul că $g_i(g_jg_k) = (g_ig_j)g_k$.

Toate operaţiile de simetrie ale moleculelor satisfac aceste condiţii.

Expresiile, cum ar fi $C_3^+C_3^- = E$ sunt moduri simbolice de a scrie ce se întâmplă când se efectuează succesiv diferite operaţii fizice. Este posibil totuşi să li se dea o semnificaţie algebrică reală, prin identificarea matricilor care corespund fiecărei operaţii. Matricea reprezentativă a unui grup a fost introdusă în capitolul 15. Este uşor de verificat că matricile prezentate în acel capitol se înmulţesc unele cu altele într-o manieră care reproduce tabelul de înmulţire al grupului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 14
Metoda multiplicatorilor nedeterminaţi

Se presupune că vrem să găsim valoarea maximă (sau minimă) a unei funcţii f, ce depinde de mai multe variabile x_1, x_2, ... x_n. Dacă variabilele suferă o variaţie mică, de la x_i la $x_i + \delta x_i$ funcţia variază de la f la $f + \delta f$, unde:

$$\delta f = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \delta x_i$$

La minimum sau maximum, $\delta f = 0$, astfel că

$$\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \delta x_i = 0 \qquad (1)$$

Dacă toate variabilele x_i ar fi independente, atunci toate elementele infinitezimale δx_i ar fi arbitrare şi ecuaţia de mai sus ar putea fi rezolvată egalând cu zero fiecare derivată, $(\partial f/\partial x_i) = 0$. Când variabilele x_i nu sunt independente, elementele δx nu sunt nici ele independente, şi nu mai este valabilă o soluţie simplă. Se procedează după cum urmează:

Să considerăm că variabilele sunt legate printr-o restricţie, o ecuaţie de forma $g = 0$. De exemplu, în capitolul 19, o restricţie a fost: $n_0 + n_1 + ... = N$, care poate fi scrisă:

$$g = 0 \qquad \text{cu} \qquad g = (n_0 + n_1 + ...) - N$$

Restricţia $g = 0$ este valabilă întotdeauna, astfel că g rămâne neschimbat când se variază x_i:

$$\delta g = \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \delta x_i = 0$$

Deoarece δg este egal cu zero, îl putem multiplica cu un parametru λ şi putem aduna la ec. 1:

$$\sum_{i=1}^{n} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \right\} \delta x_i = 0 \qquad (2)$$

Se poate rezolva ec. 2 pentru unul din elementele infinitezimale δx_i, de exemplu pentru x_n, în funcţie de toţi ceilalţi δx_i. Toţi ceilalţi δx_i ($i = 1, 2, ..., n-1$) sunt independenţi, deoarece există numai o singură restricţie a sistemului. Dar, tocmai aici este esenţa: λ este un parametru arbitrar, prin urmare îl putem alege astfel încât coeficientul lui δx_n în ec. 2 să fie zero. Cu alte cuvinte, se alege λ astfel ca:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)+\lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right)=0 \qquad (3)$$

Rezultă ec. 2 în forma:

$$\sum_{i=1}^{n-1}\left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)+\lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)\right\}\delta x_i=0$$

Acum cele n–1 elemente infinitezimale δx_i sunt independente, astfel că soluţia acestei ecuaţii este:

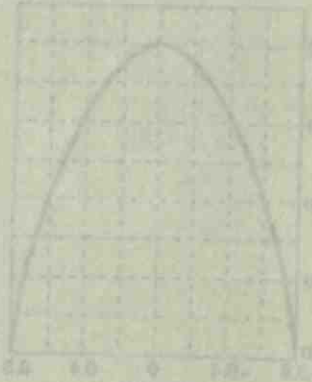
$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)+\lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)=0 \qquad i=1, 2, ..., n-1$$

Dar şi ec. 3 are exact aceeaşi formă ca această ecuaţie şi astfel poate fi găsit maximul sau minimul lui *f* prin rezolvarea:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)+\lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)=0 \qquad i=1, 2, ... n$$

În capitolul 19 este ilustrată utilizarea acestei tehnici pentru două restricţii, şi prin urmare doi multiplicatori nedeterminaţi, λ_1 şi λ_2 (α şi $-\beta$).

Multiplicatorii λ nu pot rămâne întotdeauna nedeterminaţi. O abordare este rezolvarea ec. 3 în loc de incorporarea sa în schema de minimizare. În capitolul 19 se foloseşte o alta procedură de păstrare a λ nedeterminat, până se calculează o proprietate, pentru care este cunoscută deja valoarea. S-a dedus astfel că $\beta = 1/kT$ la calculul energiei interne a unui gaz perfect.



BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 15
Elasticitatea cauciucului

Se consideră un polimer liber, monodimensional. Conformaţia sa poate fi exprimată în termenii numărului de legături spre dreapta (N_R) şi spre stânga (N_L). Distanţa între capetele lanţului este $(N_R - N_L)l$, unde l este lungimea unei legături individuale. Se va scrie: $n = N_R - N_L$, iar numărul total de legături ca: $N = N_R + N_L$.

Numărul de moduri de formare cap la cap a lanţului cu o distanţă nl este reprezentat de numărul de moduri având N_R legături spre dreapta şi N_L legături spre stânga, şi este dat de coeficientul binomial:

$$W = \frac{N!}{N_R!N_L!} = \frac{N!}{\left\{\frac{1}{2}(N+n)\right\}!\left\{\frac{1}{2}(N-n)\right\}!}$$

Entropia conformaţională a lanţului, $S = k\ln W$ este deci:

$$S/k = \ln N! - \ln N_R! - \ln N_L!$$

Deoarece factorialele sunt numere mari (excepţie făcând extensiile mari), putem folosi aproximaţia Stirling în forma:

$$\ln x! \approx \ln(2\pi)^{1/2} + (x+\tfrac{1}{2})\ln x - x$$

Se obţine:

$$S/k = -\ln(2\pi)^{1/2} + (N+1)\ln 2 + (N + \tfrac{1}{2})\ln N - \tfrac{1}{2}\ln\{(N+n)^{N+n+1}(N-n)^{N-n+1}\}$$

Conformaţia cea mai probabilă a lanţului este aceea cu capetele strânse împreună ($n = 0$), lucru ce poate fi confirmat prin diferenţiere. Prin urmare, energia maximă este:

$$S_{max}/k = -\ln(2\pi)^{1/2} + (N+1)\ln 2 - \tfrac{1}{2}\ln N$$

Variaţia de entropie când lanţul este întins de la configuraţia lui cea mai probabilă până când distanţa dintre capete este nl şi deci:

$$\Delta S = S - S_{max} = -\tfrac{1}{2}kN\ln\{(1+\nu)^{1+\nu}(1-\nu^{1-\nu}\} \quad (1)$$

unde $\nu = n/N$. Ecuaţia 1 este reprezentată grafic în Fig. 1. De notat că ΔS este negativă pentru toate alungirile şi astfel putem conchide că lanţul se contractă adiabatic în mod spontan până la starea lui de încolăcire totală.

Lucrul elastic efectuat de o bucată de cauciuc, când el este întins la o distanţă dx este Fdx, unde F este forţa de întindere. Principiul întâi şi al doilea al termodinamicii sunt în forma:

$$dU = TdS - pdV + Fdx$$

Rezultă că:

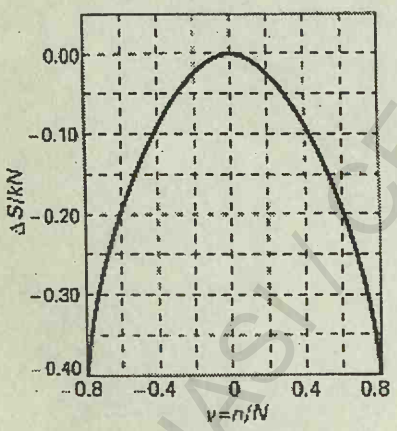


Fig. 1. Variaţia entropiei molare a unui cauciuc perfect când se modifică alungirea lui. $\nu = 1$ corespunde la întindere completă; $\nu = 0$, respectiv conformaţia cu cea mai mare entropie, corespunde la răsucirea întâmplătoare.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

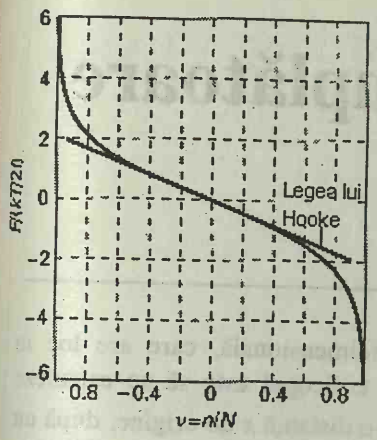


Fig. 2. Forţa de întindere F a unui cauciuc monodimensional perfect. Pentru deformaţii mici există o proporţionalitate liniară a lui F cu alungirea, corespunzând legii lui Hooke.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{T,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T,V} + F$$

Într-un cauciuc perfect, ca şi la un gaz perfect, energia internă este independentă de dimensiuni (la temperatură constantă), astfel că $(\partial U/\partial x)_{T,V} = 0$. Forţa de întindere este deci:

$$F = -T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T,V}$$

Dacă în această ecuaţie se introduce expresia statistică pentru entropie (şi evităm problema care apare din condiţia la volum constant, presupunând că proba se contractă lateral când este tensionată), se obţine:

$$F = -\frac{T}{l}\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = -\frac{T}{Nl}\left(\frac{\partial S}{\partial \nu}\right)_{T,V} = \frac{kT}{2l}\ln\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)$$

care este reprezentată grafic în Fig. 2. La întinderi scăzute ($\nu << 1$),

$$F \approx \frac{\nu kT}{l} \approx (N_R - N_L)\frac{kT}{Nl}$$

şi deci proba respectă legea lui Hooke (adică forţa de întindere este proporţională cu deplasarea), dar se abate de la aceasta la întinderi mari.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 16
Mişcarea întâmplătoare

Se prezintă mişcarea întâmplătoare unidimensională, care are loc în salturi de lungime λ, având fiecare durata τ. Scopul este să se calculeze probabilitatea ca o particulă să se găsească la o distanţă x de origine, după un timp t. În acest timp, particula se va deplasa cu N salturi, cu $N = t/\tau$. Dacă N_R din acestea sunt salturi spre dreapta, iar N_L sunt salturi spre stânga (cu $N_R + N_L = N$), atunci distanţa netă parcursă este $x = (N_R - N_L)\lambda$. Aceasta înseamnă că, pentru a ajunge la x, trebuie să fim siguri că:

$$N_R = \tfrac{1}{2}(N + s) \qquad \text{şi} \qquad N_L = \tfrac{1}{2}(N - s)$$

cu $s = x/\lambda$. Probabilitatea ca particula să fie la distanţa x după N salturi de lungime λ este acea probabilitate în care, dacă sunt efectuate N salturi întâmplătoare, numerele de salturi la dreapta şi la stânga sunt cele date mai sus.

Numarul total de parcursuri diferite pentru o deplasare cu N salturi este egal cu $2N$, deoarece fiecare salt poate fi în una sau alta dintre cele două direcţii. Numărul de parcursuri în care se efectuează exact N_R salturi spre dreapta este egal cu numărul de moduri de alegere a N_R obiecte din N posibilităţi, indiferent de ordinea lor, adică:

$$W = \frac{N! \cdot}{N_R!\,(N - N_R)!} \tag{1}$$

LLLL LLLR LLRR LRRR RRRR
LLRL LRLR RLRR
LRLL LRRL RRLR
RLLL RLRL RRRL
RLLR
RRLL
1

Pentru verificare, se consideră toate parcursurile pentru patru salturi: există 16 parcursuri posibile (1). Există de asemenea şase moduri de a efectua două salturi la dreapta şi două la stânga, ceea ce corespunde expresiei 4!/2!2! = 6. Probabilitatea ca particula să se întoarcă în origine după patru salturi este deci 6/16. Probabilitatea ca ea să fie la o distanţă $x = +4\lambda$ este numai 1/16, deoarece pentru a fi acolo, toate cele patru salturi trebuie sa fie spre dreapta, şi pentru că 4!/4!0! = 1, şansa de a apare în acel loc este 1/16.

Revenind la cazul general, probabilitatea de a fi la distanţa x după N salturi este:

$$P = \frac{\text{Numărul de parcursuri cu } N_R \text{ salturi spre dreapta}}{\text{Numărul total de parcursuri}}$$

$$= \left\{\frac{N!}{N_R!\,(N - N_R)!}\right\} \Big/ 2^N = \left\{\frac{N!}{[\tfrac{1}{2}(N+s)]!\,[\tfrac{1}{2}(N-s)]!}\right\} \Big/ 2^N \tag{2}$$

La această etapă, expresia pentru probabilitate nu pare a fi asemănătoare

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cu funcţia Gauss (ec. 24.46) obţinută prin rezolvarea ecuaţiei difuziei. Totuşi, se consideră cazul când după un timp suficient de lung, particulele au efectuat multe salturi. În acest caz factorialele pot fi exprimate utilizând aproximaţia lui Stirling:

$$\ln N! \approx (N+\tfrac{1}{2})\ln N - N + \ln(2\pi)^{\frac{1}{2}}$$

cu expresii similare şi pentru celelalte factoriale din ec. 2. Logaritmând ecuaţia 2, rezultă (după efectuarea unor operaţii algebrice):

$$\ln P = \ln N! - \ln\left\{\tfrac{1}{2}(N+s)\right\}! - \ln\left\{\tfrac{1}{2}(N-s)\right\}! - N\ln 2$$

$$= \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} - \tfrac{1}{2}(N+s+1)\ln\left(1+\frac{s}{N}\right) - \tfrac{1}{2}(N-s-1)\ln\left(1-\frac{s}{N}\right)$$

Dacă $s/N << 1$ (ceea ce este echivalent că x nu este la mare distanţă de origine), se poate folosi aproximaţia $(1 + z) \approx z - \frac{1}{2}z^2$; se obţine expresia:

$$\ln P = \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{s^2}{2N}$$

care se rearanjează în forma:

$$P = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-s^2/2N}$$

Expresia este acum foarte familiară. În final se înlocuieşte s prin x/λ şi N prin t/τ, obţinându-se ec. 24.46.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE SUPLIMENTARĂ

INTRODUCERE

Articole de interes general

I. M. Mills, Alegerea denumirilor şi simbolurilor mărimilor în chimie. *J. Chem. Educ.* **66**, 887 (1989).

G. B. Kauffman, Centenarul chimiei fizice. *Educ. in Chem.* **24**, 168 (1987).

Manuale şi surse de date şi de informare

J. W. Servos, *Physical chemistry from Ostwald to Pauling.* Princeton University Press (1990).

K. J. Laidler, *The world of physical chemistry.* Oxford University Press (1993).

I. M. Mills (ed.), *Quantities, units, and symbols in physical chemistry.* Blackwell Scientific, Oxford (1988).

V. Gold, K. L. Loening, A. D. McNaught şi P. Sehmi, *Compendium of chemical terminology* (*recomandări IUPAC*). Blackwell Scientific, Oxford (1987).

1

Articole de interes general

D. B. Clark, Legea gazelor ideale în centrul soarelui. *J. Chem. Educ.* **66**, 826 (1989).

J. G. Eberhardt, Diferite aspecte ale ecuaţiei van der Waals. *J. Chem. Educ.* **66**, 906 (1989).

J. M.Alvariño, J. Veguillas şi S. Valasco, Ecuaţii de stare, transferul de energie prin ciocniri şi echilibrul chimic în gaze. *J. Chem. Educ.* **66**, 157 (1989).

G. Rhodes, Un gaz monomolecular respectă legea lui Boyle? *J. Chem. Educ.* **69**, 16 (1992).

J. G. Eberhardt, Metoda celor mai mici pătrate pentru determinarea parametrilor van der Waals din constantele critice. *J. Chem. Educ.* **69**, 220 (1992).

J. B. Ott, J. R. Coates şi H. T. Hall, Compararea ecuaţiilor de stare, *J. Chem. Educ.* **48**, 515 (1971).

Manuale şi surse de date şi de informare

C. E. Hecht, *Statistical thermodynamics and kinetic theory.* W. H. Freeman & Co, New York (1990).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

W. Kauzmann, *Kinetic theory of gases*. Addison-Wesley, Reading (1966).

J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss şi R. B. Bird, *The molecualr Theory of gases and liquids*. Wiley, New York (1954).

D. Tabor, *Gases, liquids, and solids*. Cambridge University Press (1979).

A. J. Walton, *Three phases of matter*. Oxford University Press (1983).

J. H. Dymond şi E. B. Smith, *The virial coefficients of pure gases and mixtures*. Oxford University Press (1980).

M. Ross, Equations of state. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **6**, 291. VCH, New York (1993).

2

Articole de interes general

E. A. Gislason şi N. C. Craig, Definiţii generale ale lucrului şi căldurii în procese termodinamice, *J. Chem. Educ.* **64**, 670 (1987).

J. B. Holbrook, R. Salry-Grant, B. C. Smith şi T. V. Tandel, Entalpii de reţea ale halogenilor, hidrurilor şi sulfuriolr ionice; afinităţi pentru al doilea electron ale oxigenului şi sulfului atomic. *J. Chem. Educ.* **67**, 304 (1990).

E. R. Bokyo şi J. F. Belliveau, Simplificarea unor ecuaţii termodinamice. *J. Chem. Educ.* **67**, 743 (1990).

T. Solomon, Entalpii standard de formare ale ionilor în soluţie. *J. Chem. Educ.* **68**, 41 (1991).

R. D. Freeman, Transformarea datelor termodinamice standard (faţă de 1 atm) în noua presiune a stării standard, 1 bar (10^5 Pa). *Bull. Chem. Thermodynamics*, **25**, 523 (1982).

Manuale şi surse de date şi de informare

E. B. Smith, *Basic chemical thermodynamics*. Oxford University Press (1990).

P. A. Rock, *Chemical thermodynamics*. University Science Books, Mill Valley (1983).

M. L. McGlashan, *Chemical thermodynamics*. Academic Press, London (1979).

W. E. Dasent, *Inorganic energetics*. Cambridge University Press (1982).

D. A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*. Cambridge University Press (1982).

I. H. Segel şi L. D. Segel, Energetics of biological processes. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **6**, 207. VCH, New York (1993).

J. D. Cox şi G. Pilcher, *Termochemistry of organic and organometallic compounds*. Academic Press, New York (1970).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

D. R. Stull, E. F. Westrum şi G. C. Sinke, *The chemical thermodynamics of organic compounds*. Wiley-Interscience, New York (1969).

D. B. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney şi R. L. Nuttall, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties*. Publicat ca *J. Phys. Chem. Reference Data,* **11**, (Supliment 2), 1982.

M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald şi N. A. Syverud, *JANAF thermochemical tables. The NBS tables of chemical thermodynamic properties*. Publicat ca *J. Phys. Chem. Reference Data*, (Suliment 1), 1985.

J. B. Pedley, R. D. Taylor şi S. P. Kirby, *Thermochemical data of organic compounds*. Chapman and Hall, London (1986).

J. A. Dean (ed.), *Handbook of organic chemistry*. McGraw-Hill, New York (1987).

D. R. Lide (ed.), *Handbook of chemistry and physics,* Vol. 74. CRC Press, Boca Raton (1993).

A. M. James şi M. P. Lord (ed.), *Macmillan's chemical and physical data.* Macmillan, London (1992).

J. Emsley, *The elements*. Clarendon Press, Oxford (1991).

3

Articole de interes general

S. M. Blinder, Metode matematice în termodinamica elementară, *J. Chem. Educ.* **43**, 85 (1966).

E. W. Anacker, S. E. Anacker şi W. J. Swartz, Comentarii asupra derivatelor parţiale în termodinamică. *J. Chem. Educ.* **66**, 674 (1987).

G. A. Estévez, K. Yang şi B. B. Dasgupta, Derivate parţiale termodinamice şi mărimi măsurabile experimental. *J. Chem. Educ.* **66**, 890 (1989).

Manuale şi surse de date şi de informare

P. A. Rock, *Chemical thermodynamics*. University Science Books, Mill Valley (1983).

M. L. McGlashan, *Chemical thermodynamics*. Academic Press, London (1979).

K. E. Bett, J. S. Rowlinson şi G. Saville, *Thermodynamics for chemical engineers.* Athlone Press, London, şi MIT Press, Cambridge (1975).

D. M. Hirst, *Mathematics for chemists*. Macmillan, London (1983),

4

Articole de interes general

K. Seidman şi T. R. Michalik, Randamentul maşinilor termice reversibile: interpretarea posibil greşită a unui corolar la teorema lui Carnot. *J. Chem. Educ.*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

68, 208 (1991).

H. B. Hollinger şi M. J. Zenzen, Ireversibilitatea termodinamică: 1. Ce este aceasta? *J. Chem. Educ.* **68**, 31 (1991).

E. F. Meyer, Reanalizarea ciclului Carnot. *J. Chem. Educ.* **65**, 873 (1988).

N. C. Craig, Analiza entropiei în patru procese uzuale. *J. Chem. Educ.* **65**, 760 (1988).

P. G. Nelson, Deducerea principiului al doilea al termodinamicii din legea de distribuţie a lui Boltzmann. *J. Chem. Educ.* **65**, 390 (1988).

J. Waser şi V Schomaker, Notă asupra inegalităţilor termodinamice. *J. Chem. Educ.* **65**, 393 (1988).

P. Djurdjević şi I. Cutman, O metodă simplă pentru a ilustra că entropia este o funcţie de stare. *J. Chem. Educ.* **65**, 399 (1988).

W. H. Cropper, Walther Nernst şi principiul al treilea. *J. Chem. Educ.* **64**, 3 (1987).

L. Glasser, Despre ordine şi haos. *J. Chem. Educ.* **66**, 997 (1989).

M. Barón, Cu Clausius de la energie la entropie. *J. Chem. Educ.* **66**, 1001 (1989).

D. F. R. Gilson, Ordine, dezordine şi entropii de topire. *J. Chem. Educ.* **69**, 23 (1992).

Manuale şi surse de date şi de informare

P. W. Atkins, *The second Law*. Scientific American Books, New York (1984).

J. B. Fenn, *Engines, energy, and entropy*. W. H. Freeman & Co, New York (1982).

J. M. Smith şi H. C. Van Ness, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill, New York (1987).

K. E. Bett, J. S. Rowlinson şi G. Saville, *Thermodynamics for chemical engineers*. Athlone Press, London şi MIT Press, Cambridge (1975).

P. A. Rock, *Chemical thermodynamics*. University Science Books, Mill Valley (1983).

N. C. Craig, *Entropy analysis*. VCH, New York (1992).

5

Articole de interes general

J. S. Winn, Fugacitatea gazului van der Waals. *J. Chem. Educ.* **65**, 772 (1988).

R. M. Noyes, Termodinamica unui proces într-un container rigid. *J. Chem. Educ.* **69**, 470 (1992).

L. L. Combs, Un alt punct de vedere asupra fugacităţii.*J. Chem. Educ.* **69**, 218 (1992).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

L. D'Alessio, Fugacitatea unui gaz van der Waals: o expresie aproximativă care separă forţele atractive de cele repulsive. *J. Chem. Educ.* **70**, 96 (1993).

Manuale şi surse de date şi de informare.

J. M. Smith şi H. C. Van Ness, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill, New York (1987).

K. E. Bett, J. S. Rowlinson şi G. Saville, *Thermodynamics for chemical engineers.* Athlone Press, London şi MIT Press, Cambridge (1975).

P. A. Rock, *Chemical thermodynamics*. University Science Books, Mill Valley (1983).

B. D. Wood, *Applications of thermodynamics*. Addison-Wesley, New York (1982).

G. N. Lewis şi M. Randall, *Thermodynamics* (Revăzută de K. S. Pitzer and L. Brewer) McGraw-Hill, New York (1961).

6

Articole de interes general

M. E. Cardinali şi C. Giomini, Temperatura de fierbere în funcţie de compoziţie: o ecuaţie explicită aproape exactă pentru un amestec binar care respectă legea lui Raoult. *J. Chem. Educ.* **66**, 549 (1989).

K. M. Scholsky, Tranziţii de fază supercritice la presiune foarte înaltă. *J. Chem. Educ.* **66**, 989 (1989).

B. L. Earl, Relaţia dintre altitudine şi punctul de fierbere. *J. Chem. Educ.* **67**, 45 (1990).

Manuale şi surse de date şi de informare

S. I. Sandler, Chemical and engineering thermodynamics. Wiley, New York (1989).

H. E. Stanley, Introduction to phase transitions and critical phenomena. Clarendon Press, Oxford (1971).

E. L. Skau şi J. C. Arthur, Determination of melting and freezing temperatures. În *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger şi B. W. Rossiter) **5**, 105. Wiley, New York (1971).

J. R. Anderson, Determination of boiling and condensation temperatures. În *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger şi B. W. Rossiter) **5**, 199. Wiley, New York (1971).

7

Articole de interes general

E. F. Meyer, Termodinamica amestecării gazelor ideale: o continuă capcană. *J. Chem. Educ.* **64**, 676 (1987).

M. J. Clugston, Verificare matematică a principiului al doilea al termodinamicii cu

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

entropia de amestecare. *J. Chem. Educ.* **67**, 203 (1990).

J. J. Carroll, Legea lui Henry. Istoric. *J. Chem. Educ.* **70**, 91 (1993).

H. F. Franzen, Scăderea punctului de congelare în chimia fizică. *J. Chem. Educ.* **65**, 1077 (1988).

R. L. Scott, Modele pentru echilibre de fază în amestecuri fluide. *Acc. Chem. Res.* **20**, 97 (1987).

A. S. Kertes şi C. J. King, Chimismul extracţiei alcoolilor alifatici cu masă moleculară scăzută. *Chem. Rev.* **87**, 687 (1987).

Manuale şi surse de date şi de informare

S. I. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics*. Wiley, New York (1989).

J. S. Rowlinson şi F. L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures*. Butterworths, London (1982).

J. N. Murrell şi E. A. Boucher, *Properties of liquids and solutions*. Wiley-Interscience, New York (1982).

J. R. Overton, Determination of osmotic pressure. În *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger şi B. W. Rossiter) **5**, 309. Wiley, New York (1971).

W. J. Mader şi L. T. Brady, Determination of solubility. În *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger şi B. W. Rossiter) **5**, 257. Wiley, New York (1975).

M. R. J. Dack, Solutions and solubilities. În *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger şi B. W. Rossiter) **8**, Wiley, New York (1975).

8

Articole de interes general

M. Zhao, Z. Wang şi L. Xiao, Determinarea numărului de componenţi prin metoda Brinkley. *J. Chem. Educ.* **69**, 539 (1992).

R. J. Stead şi K. Stead, Diagrame de fază pentru sisteme lichide ternare. *J. Chem. Educ.* **67**, 385 (1990).

J. Kochansky, Sisteme lichide cu mai mult de două faze nemiscibile. *J. Chem. Educ.* **68**, 655 (1991).

R. Battino, Punctul critic şi numărul de grade de libertate. *J. Chem. Educ.* **68**, 276 (1991).

A. Jayaraman, Celula de presiune înaltă - nicovală de diamant. *Scientific American*, **250**, (4), 42 (1984).

Manuale şi surse de date şi de informare

S. I. Sandler, Chemical and engineering thermodynamics. Wiley, New York (1989).

A. Alper, *Phase diagrams*, Vol. 1, 2, şi 3. Academic Press, New York (1970).

A. Reisman, *Phase equilibria*. Academic Press, New York (1970).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

J. Wisniak, Phase diagrams: a literature source book. Elsevier, Amsterdam (1981).

9

Articole de interes general

N. C. Craig, Delta chimiştilor. *J. Chem. Educ.* **64**, 668 (1987).

J. J. MacDonald, Echilibrele şi $\Delta G^{\varnothing}$, *J. Chem. Educ.* **67**, 745 (1990).

H. R. Kemp, Efectul temperaturii şi presiunii asupra echilibrelor: deducerea ecuaţiilor Van't Hoff. *J. Chem. Educ.* **64**, 428 (1987).

M. Deumié, B. Boulil şi O. Henri-Rousseau, Implicaţiile energiei libere Gibbs în echilibrul chimic: comentarii asupra stabilităţii sistemului. *J. Chem. Educ.* **64**, 201 (1987).

J. J. MacDonald, Echilibrul, energia liberă şi entropia: viteze şi diferenţe. *J. Chem. Educ.* **67**, 380 (1990).

H. Xijun şi Y. Xiuping, Influenţa temperaturii şi presiunii asupra echilibrului chimic în sisteme neideale. *J. Chem. Educ.* **68**, 295 (1991).

A. Dumon, A. Lichanot şi E. Poquet, Descrierea transformării chimice: de la avansarea reacţiei ξ la gradul de conversie al reacţiei χ. *J. Chem. Educ.* **70**, 29 (1993).

R. deLevie, Exprimarea explicită a formai generale a curbei de titrare în funcţie de concentraţie: scrierea unei singure expresii pentru curba de titrare la o serie de titrări fără folosirea aproximaţiilor sau a segmentării. *J. Chem. Educ.* **70**, 209 (1993).

J. Gold şi V. Gold, Principiul Le Châtelier şi ecuaţiile Van't Hoff. *Educ. in Chem.* **22**, 82 (1985).

R. T. Allsop şi N. H. George, Le Châtelier – un principiu exagerat? *Educ. in Chem.* **21**, 54 (1984).

S. R. Logan, Entropia de amestecare şi echilibrele omogene. *Educ. in Chem.* **25**, 44 (1988).

Manuale şi surse de date şi de informare

M. J. Blandamer, *Chemical equilibria in solution.* Ellis Horwood/Prentice Hall, Hemel Hempstead (1992).

K. G. Denbigh, *The principles of chemical equilibrium.* Cambridge University Press (1971).

R. Holub şi P. Vónka, *The chemical equilibrium of gaseous systems.* Reidel, Boston (1976).

W. R. Smith şi R. W. Missen, *Chemical reaction equilibrium analysis.* Wiley, New York (1982).

J. T. Edsall şi H. Guttfreund, *Biothermodynamics.* Wiley, New York (1983).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

P. A. Rock, *Chemical thermodynamics*. University Science Books, Mill Valley (1983).

M. L. McGlashan, *Chemical thermodynamics*. Academic Press, London (1979).

W. E. Dasent, *Inorganic energetics*. Cambridge University Press (1982).

D. A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*. Cambridge University Press (1982).

F. M. Harold, *The vital force: a study of bioenergetics*. W. H. Freeman & Co, New York (1986).

N. C. Craig, *Entropy analysis*. VCH, New York (1992).

10

Articole de interes general

P. J. Morgan şi E. Gileadi, Evitarea confuziei generale produse de polaritate în electrochimie. *J. Chem. Educ.* **66**, 912 (1989).

J. J. MacDonald, Catozi, terminale şi semne. *Educ. in Chem.* **25**, 52 (1988).

Y. Marcus, Raze ionice în soluţii apoase. *Chem. Rev.* **88**, 1475 (1988).

A. K. Covington, R. G. Bates şi D. A. Durst, Definirea scărilor de pH, a valorilor de referinţă standard şi teminologia aferentă. *Pure. Appl. Chem.* **57**, 531 (1985).

Manuale şi surse de date şi de informare

J. Koryta, *Ions, electrodes, and membranes*. Wiley, New York (1991).

A. J. Bard şi L. R. Faulkner, *Electrochemical methods*. Wiley, New York (1980).

D. B. Hibbert, *Introduction to electrochemistry*. Macmillan, Basingstoke (1993).

A. J. Bard, R. Parsons şi J. Jordan, *Standard potentials in aqueous solution*. Marcel Dekker, New York (1985).

J. Goodisman, Electrochemistry: Theoretical foundations. Wiley, New York (1987).

D. Pletcher şi F. C. Walsh, *Industrial electrochemistry*. Chapman and Hill, London (1989).

P. Reiger, *Electrochemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs (1987).

J. O'M. Bockris, B. E. Conway, *et al.* (ed.), *Comprehensive treatise on electrochemistry*, Vol 1–22. Plenum, New York (1980).

R. R. Adžič şi E. B. Yeager, Electrochemistry. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **5**, 223. VCH, New York (1993).

11

Manuale şi surse de date şi de informare

P. W. Atkins, *Quanta: a handbook of concepts*. Oxford University Press (1991).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press (1983).

B. Cagnac şi J. C. Pebay-Peyroula, *Modern atomic physics: fundamental principles*. Macmillan, London (1975).

T. S. Kuhn, *Black-body theory and the quantum discontinuity 1894-1912*. Oxford University Press (1978).

M. Jammer, *The conceptual development of quantum mechanics*. McGraw-Hill, New York (1966).

F. Hund, *The history of the quantum theory*. Harrap & Co, London (1974).

D. C. Cassidy, *Uncertainty: The life and science of Werner Heisenberg*. W. H. Freeman & Co. New York (1992).

A. Pais, *Niels Bohr's times: in physics, philosophy, and polity*. Clarendon Press, Oxford (1991).

W. J. Moore, *Schrödinger: life and thought*. Cambridge University Press (1989).

12

Articole de interes general

G. L. Breneman, Particula bidimensională într-o cutie. *J. Chem. Educ.* **67**, 866 (1990).

H. F. Blanck, Introducerea oscilatorului armonic cuantic folosind o problemă modificată a particulei într-o cutie. *J. Chem. Educ.* **69**, 98 (1992).

K. Volkamer şi M. W. Lerom, Mai mult despre sistemul particulă într-o cutie: constrângerea materiei şi dualitatea undă-particulă. *J. Chem. Educ.* **69**, 100 (1992).

C. A. Hollingsworth, Degenerări accidentale ale particulei într-o cutie. *J. Chem. Educ.* **67**, 999 (1990).

W.-K. Li şi S. M. Blinder, Particula într-un triunghi echilateral: soluţia exactă a problemei neseparabile. *J. Chem. Educ.* **64**, 130 (1987).

T. McDermott şi G. Henderson, Armonice sferice în cadru cartezian. *J. Chem. Educ.* **67**, 915 (1990).

K. V. Mikkelsen şi M. A. Ratner, Tunelarea electronilor în reacţii cu transfer de electroni în stare solidă. *Chem. Rev.* **87**, 113 (1987).

Manuale şi surse de date şi de informare

P. W. Atkins, *Quanta: a handbook of concepts*. Oxford University Press (1991).

P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press (1983).

P. J. E. Peebles, *Quantum mechanics*. Princeton University Press, Princeton (1992).

G. C. Schatz şi M. A. Ratner, *Quantum mechanics in chemistry*. Ellis Horwood/Prentice Hall, Hemel Hempstead (1993).

BCU IAŞI / CETATEA UNIVERSITARĂ LIBRARY

R. E. Christofferson, *Basic principles and techniques of molecular quantum mechanics*. Springer, New York (1989).

D. A. McQuarrie, *Quantum chemistry*. University Science Books, Mill Valley (1983).

R. N. Zare, *Angular momentum*. Wiley, New York (1988).

L. Pauling şi E. B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics*. McGraw-Hill, New York (1935).

13

Articole de interes general

R. D. Allendoerfer, Predarea formelor orbitalilor atomici hidrogenoizi şi hibrizi. *J. Chem. Educ.* **67**, 37 (1990).

G. L. Breneman, Ordine din haos: forma orbitalilor hidrogenului. *J. Chem. Educ.* **65**, 31 (1988).

J. Mason, Contracţii periodice între elemente: sau a fi la dimensiunea normală. *J. Chem. Educ.* **65**, 17 (1988).

N. Agmon, Potenţiale de ionizare pentru serii izoelectronice. *J. Chem. Educ.* **65**, 42 (1988).

E. M. R. Kiremire, Algoritm numeric pentru deducerea termenilor (R-S) Russell-Saunders. *J. Chem. Educ.* **64**, 951 (1987).

L. Guofan şi M. L. Elizey Jr., Găsirea termenilor configuraţiilor cu electroni echivalenţi prin separarea spinilor totali. *J. Chem. Educ.* **64**, 771 (1987).

E. R. Scerri, Configuraţiile metalelor tranziţionale şi limitele aproximaţiei orbitale. *J. Chem. Educ.* **66**, 481 (1989).

R. T. Myers, Periodicitatea afinităţii electronice. *J. Chem. Educ.* **67**, 307 (1990).

N. Shenkuan, Bazele fizice ale regulii lui Hund: efecte de contracţie orbitală. *J. Chem. Educ.* **69**, 800 (1992).

K. D. Sen, M. Slamet şi V. Sahni, Structura învelişului atomic în teoria Hartree-Fock. *Chem .Phys. Lett.* **205**, 313 (1993).

N. C. Pyper şi M. Berry, Revizuirea energiilor de ionizare. *Educ. in Chem.* **27**, 135 (1990).

P. G. Nelson, Energii relative ale orbitalilor *3d* şi *4s*. *Educ. in Chem.* **29**, 84 (1992).

K. D. Sen, Electronegativitatea. În *Structure and bonding*, Vol 6, Springer, New York (1987).

Manuale şi surse de date şi de informare

P. W. Atkins, *Quanta: a handbook of concepts*. Oxford University Press (1991).

P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press (1983).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

T. P. Softley, *Atomic spectra.* (Oxford Primer Series), Oxford University Press (1994).

C. F. Fischer, *The Hartreee-Fock method for atoms.* Wiley, New York (1977).

M. Karplus şi R. N. Porter, *Atoms and molecules.* Benjamin, New York (1970).

E. U. Condon şi H. Odabaşi, *Atomic structure.* Cambridge University Press (1980).

S. Bashkin şi J. O. Stonor, Jr, *Atomic energy levels and Grotrian diagrams.* North-Holland, Amsterdam (1975 *et seq.*).

K. Bonin şi W. Happer, Atomic spectroscopy. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **2**, 245 VCH, New York (1991).

B. Bederson, Atoms. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **2**, 285 VCH, New York (1991).

J. C. Morrison, A. W. Weiss, K. Kirby şi D. Cooper, Electronic structure of atoms and molecules. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **6**, 45 VCH, New York (1993).

14

Articole de interes general

G. A. Gallup, Modelul Lewis al perechilor de electroni, spectroscopia şi rolul modelului orbital în descrierea structurii electronice a moleculelor. *J. Chem. Educ.* **65**, 671 (1988).

A. B. Sannigrahi şi T. Kir, Teoria orbitalilor moleculari pentru ordinul de legătură şi valenţă. *J. Chem. Educ.* **65**, 647 (1988).

S. Nordholm, Delocalizarea – concept esenţial pentru legătura covalentă. *J. Chem. Educ.* **65**, 581 (1988).

A. A. Wolf, Numerele de oxidare şi limitele lor. *J. Chem. Educ.* **65**, 45 (1988).

A. D. Buckingham şi T. W. Rowlands, Adăugarea unui electron poate slăbi o legătură? *J. Chem. Educ.* **68**, 282 (1991).

E. I. von Nagy-Felsobuki, Teoria Hückel şi spectroscopia fotoelectronică. *J. Chem. Educ.* **66**, 821 (1989).

J. R. Dias, O soluţie simplă prin orbitali moleculari Hückel pentru buckminsterfullerene folosind teoria grafurilor în chimie. *J. Chem. Educ.* **66**, 1012 (1989).

D. J. Klein şi N Trinajstić, Teoria legăturilor de valenţă şi structura chimică. *J. Chem. Educ.* **67**, 633 (1990).

A. Pisanty, Structura electronică a grafitului: o abordare chimică a teoriei benzilor. *J. Chem. Educ.* **68**, 804 (1991).

R. Parson, Aplicarea principiului variaţional: o tratare intuitivă în interpretarea teoremei în termeni geometrici. *J. Chem. Educ.* **70**, 115 (1993).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Manuale şi surse de date şi de informare

M. J. Winter, *Chemical bonding* (Oxford Primer Series). Oxford University Press (1993).

J. N. Murrell, S. F. A. Kettle şi J. M. Tedder, *The chemical bond*. Wiley, New York (1985).

M. F. C. Ladd, *Chemical bonding in solids and fluids*. Ellis Horwood/Prentice Hall, Hemel Hempstead (1993).

C. A. Coulson, *The shape and structure of molecules* (revăzut de R. McWeeny). Oxford University Press (1982).

R. McWeeny, *Coulson's valence*. Oxford University Press (1979).

D. F. Shriver, P. W. Atkins şi C. H. Langford, *Inorganic chemistry*. Oxford University Press şi W. H. Freeman & Co. (1994).

L. Pauling, *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca (1960).

A. Hinchcliffe, *Computational quantum chemistry*. Wiley, New York (1988).

B. Webster, *Chemical bonding theory*. Blackwell Scientific, Oxford (1990).

A. Zewail (ed.). *The chemical bond: structure and dynamics*. Academic Press, San Diego (1992).

P. A. Cox, The electronic structure and chemistry of solids. Oxford University Press (1987).

J. C. Morrison, A. W. Weiss, K. Kirby şi D. Cooper, Electronic structure of atoms and molecules. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **6**, 45 VCH, New York (1993).

N. H. March şi J. F. Mucci, *Chemical physics of free molecules*. Plenum, New York (1993).

15

Articole de interes general

G. L. Breneman, Notaţia grupurilor punctuale de simetrie cristalografică. *J. Chem. Educ.* **64**, 216 (1987).

C. Contreras-Ortega, L. Vera şi E. Quiroz-Reyes, Cât de mare este teorema de ortogonalitate mare? *J. Chem. Educ.* **68**, 200 (1991).

Manuale şi surse de date şi de informare

F. A. Cotton, *Chemical applications of group theory*. Wiley, New York (1990).

S. F. A. Kettle, *Symmetry and structure*. Wiley, New York (1985).

P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press (1983).

D. C. Harris şi M. D. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy*. Oxford University Press, New York (1978).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

P. W. Atkins, M. S. Child şi C. S. G. Phillips, *Tables for group theory*. Oxford University Press (1970).

B. E. Douglas şi C. Hollingsworth, *Symmetry in bonding and structure*. Academic Press, New York (1985).

16

Articole de interes general

N. C. Thomas, Începuturile spectroscopiei. *J. Chem. Educ.* **68**, 631 (1991).

R. Woods şi G. Henderson, Spectroscopia de rotaţie FTIR. *J. Chem. Educ.* **64**, 921 (1987).

L. Glasser. Transformate Fourier pentru chimişti. Partea I. Introducere în transformata Fourier. *J. Chem. Educ.* **64**, A228 (1987). Partea a II-a. Transformate Fourier în chimie şi spectroscopie. *J. Chem. Educ.* **64**, A260 (1987).

W. D. Perkins, Spectroscopia în infraroşu cu transformată Fourier. Parte a II-a. Avantajele FT-IR. *J. Chem. Educ.* **64**, A269 (1987).

P. L. Goodfriend, Vibraţii diatomice revizuite. *J. Chem. Educ.* **64**, 753 (1987).

A. R. Lacey, Introducere în vibraţii moleculare. *J. Chem. Educ.* **64**, 756 (1987).

J. G. Verkade, O nouă modalitate de abordare în predarea mişcărilor moleculare în moleculele poliatomice. *J. Chem. Educ.* **64**, 411 (1987).

F. A. Miller şi G. B. Kauffman, C. V. Raman şi descoperirea efectului Raman. *J. Chem. Educ.* **66**, 795 (1989).

M. -K. Ahn, Comparaţie între tehnicile FTNMR şi FTIR. *J. Chem. Educ.* **66**, 802 (1989).

D. P. Strommen, Valori specifice ale raportului de depolarizare în spectroscopia Raman: originea şi semnificaţia lor. *J. Chem. Educ.* **69**, 803 (1992).

B. J. Bozlee, J. H. Luther şi M. Buraczewski, Intensitatea armonicelor superioare IR ale unei molecule diatomice simple: oxidul de azot. *J. Chem. Educ.* **69**, 370 (1992).

Manuale şi surse de date şi de informare

J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*. Wiley, New York (1991).

J. M. Hollas, *High resolution spectroscopy*. Butterworth, London (1982).

W. Gordy şi R. L. Cook, *Microwave molecular spectra*. Wiley, New York (1984).

S. Wilson (ed.), *Methods in computational chemistry*. Vol. 4. *Molecular vibrations*. Plenum, New York (1992).

K. P. Huber şi G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand-Reinhold, New York (1979).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

L. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, London (1980).

E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin şi S. Cradock, *Structural methods of inorganic chemistry*. Blackwell Scientific, Oxford (1992).

R. Drago, *Physical methods for chemists*. Saunders, Philadelphia (1992).

G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. Van Nostrand, New York (1945).

E. B. Wilson, J. C. Decius şi P. C. Cross, *Molecular vibrations*. McGraw-Hill, New York (1955).

17

Articole de interes general

R. B. Snadden, Revizuirea spectrului iodului. *J. Chem. Educ.* **64**, 919 (1987).

M. Allan, Predarea tehnicilor de spectroscopie electronică. *J. Chem. Educ.* **64**, 418 (1987).

F. Ahmed, Exemplu pentru principiul Franck-Condon. *J. Chem. Educ.* **64**, 427 (1987).

M. G. D. Baumann, J. C. Wright, A. B. Ellis, T. Kuech şi G. C. Lisensky, Laseri cu diode. *J. Chem. Educ.* **69**, 89 (1992).

Manuale şi surse de date şi de informare

J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*. Wiley, New York (1991).

J. M. Hollas, *High resolution spectroscopy*. Butterworth, London (1982).

E. A. B. Ebsworth, D. W. H. Rankin şi S. Cradock, *Structural methods of inorganic chemistry*. Blackwell Scientific, Oxford (1992).

R. Drago, *Physical methods for chemists*. Saunders, Philadelphia (1992).

G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*. Van Nostrand, New York (1950).

G. Herzberg, *Electronic spectra and electronic structure of diatomic molecules*. Van Nostrand, New York (1966).

A. G. Gaydon, *Dissociation energies*. Chapman and Hall, London (1968).

R. P. Wayne, *Principles and applications of photochemistry*. Oxford University Press (1988).

D. L. Andrews, *Lasers in chemistry*. Springer Verlag, Berlin (1990).

A. E. Siegman, *Lasers*. University Science Books, Mill Valley (1988).

W. Demtröder, *Laser spectroscopy*. Springer, Berlin (1988).

G. R. Fleming, *Chemical applications of ultrafast spectroscopy*. Oxford University Press (1986).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

J. H. D. Eland, *Photoelectron spectroscopy.* Butterworth-Heinemann, London (1983).

Cc. R. Brundle şi A. D. Baker (ed.), *Electron spectroscopy: theory, techniques, and applications.* Vol. 1 şi 2. Academic Press, London (1977).

18

Articole de interes general

R. H. Orcutt, O cale directă pentru determinarea intensităţilor relative ale liniilor scindate spin-spin ale nucleelor echivalente în spectrele RMN. *J. Chem. Educ.* **64**, 763 (1987).

T. D. Lash şi S. S. Lash, Folosirea triunghiului lui Pascal pentru descrierea cuplajelor de ordinul întâi. *J. Chem. Educ.* **64**, 315 (1987).

T. A. Shaler, Generalizarea triunghiului lui Pascal la nuclee de orice spin. *J. Chem. Educ.* **68**, 853 (1991).

L. J. Schwartz, O descriere gradată a RMN în puls (domeniul de timp). *J. Chem. Educ.* **65**, 959 şi 752 (1988).

M. -K. Ahn, Comparaţie a tehnicilor FTNMR şi FTIR. *J. Chem. Educ.* **66**, 802 (1989).

D. J. Wink, Timpii de relaxare spin-reţea în spectroscopia ^{1}H-RMN. *J. Chem. Educ.* **66**, 810 (1989).

R. W. King şi K. R. Williams, Transformata Fourier în chimie. Partea 1. Rezonanţa magnetică nucleară: introducere. *J. Chem. Educ.* **66**, A213 (1989). Partea 2. Rezonanţa magnetică nucleară: Experimentul cu un singur puls. *Ibid.* A243. Partea 3. Experimente în pulsuri multiple. *J. Chem. Educ.* **67**, A93 (1990). Partea 4. RMN: Metode bidimensionale. *Ibid.* A125. Glosar de termeni RMN. *Ibid.* A100.

R. Freeman, Excitarea selectivă în RMN de înaltă rezoluţie. *Chem. Rev.* **91**, 1397 (1991).

L. R. Dalton, A. Bain şi C. K. Westbrook, Progrese recente în rezonanţa paramagnetică electronică. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 389 (1990).

O. Haworth (ed.), Ediţie specială de spectroscopie RMN. *Chem. in Britain*, **29**, 589 (1993).

Manuale şi surse de date şi de informare

R. J. Abraham, J. Fischer şi P. Lofthus, *Introduction to NMR spectroscopy.* Wiley, New York (1991).

R. K. Harris, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy.* Longman, London (1986).

A. E. Derome, *Modern NMR techniques for chemistry research.* Pergamon, Oxford (1987).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

J. K. M. Sanders şi B. K. Hunter, *Modern NMR spectroscopy*. Oxford University Press (1987).

R. Freeman, *A handbook of nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Longman, London (1987).

E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin şi S. Cradock, *Structural methods of inorganic chemistry*. Blackwell Scientific, Oxford (1992).

R. Drago, *Physical methods for chemists*. Saunders, Philadelphia (1992).

N. M. Atherton, *Principles of electron spin resonance*. Ellis Horwood/Prentice Hall, Hemel Hempstead (1993).

R. G. Barnes, *Electron paramagnetic resonance*. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), 5, 475. VCH, New York (1993).

19

Articole de interes general

C. W. David, Transformarea Legendre şi ecuaţia Sackur-Tetrode. *J. Chem. Educ.* **65**, 876 (1988).

Manuale şi surse de date şi de informare

P. W. Atkins, *The second Law*. Scientific American Books, New York (1984).

R. P. H. Gasser şi W. G. Richards, *Entropy and energy levels*. Oxford University Press (1988).

T. L. Hill, *An introduction to statistical thermodynamics*. Dover, New York (1986).

N. Davidson, *Statistical thermodynamics*. McGraw-Hill, New York (1962).

D. Chandler, *Introduction to statistical mechanics*. Oxford University Press (1987).

C. E. Hecht, *Statistical thermodynamics and kinetic theory*. W. H. Freeman & Co, New York (1990).

20

Articole de interes general

C. W. David, Un model de tratare a termodinamicii soluţiilor. *J. Chem. Educ.* **64**, 484 (1987).

R. A. Alberty, Efectul catalizatorului asupra proprietăţilor termodinamice şi funcţiilor de partiţie ale unui grup de izomeri. *J. Chem. Educ.* **65**, 409 (1988).

Manuale şi surse de date şi de informare

A. Ben-Naim, Statistical thermodynamics for chemists and biologists. Plenum, New York (1992).

T. L. Hill, *An introduction to statistical thermodynamics*. Dover, New York (1986).

N. Davidson, *Statistical thermodynamics*. McGraw-Hill, New York (1962).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

D. Chandler, *Introduction to statistical mechanics*. Oxford University Press (1987).

C. E. Hecht, *Statistical thermodynamics and kinetic theory*. W. H. Freeman & Co, New York (1990).

M. Ross, Equations of state. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **6**, 291. VCH, New York (1993).

21

Articole de interes general

J. P. Glusker, Predarea cristalografiei pentru nespecialişti. *J. Chem. Educ.* **65**, 474 (1988).

J. H. Enemark, Introducere pentru chimişti în determinarea structurii cu raze X. *J. Chem. Educ.* **65**, 491 (1988). Listă de surse cristalografice. *J. Chem. Educ.* **65**, 512 (1988).

J. P. Chesick, Analiza Fourier şi determinarea structurii. Partea I. Transformata Fourier. *J. Chem. Educ.* **66**, 128 (1989). Partea II. Spectre RMN şi RMN în puls. *Ibid.* 283. Partea III. Analiza structurii cristaline prin raze X. *Ibid.* 413.

T. Li şi W. H. Worrell, Construirea celor şapte celule cristalografice elementare. *J. Chem. Educ.* **66**, 73 (1989).

J. P. Birk şi P. R. Coffman, Situarea cubului cu feţe centrate în structura cubică împachetată compact. *J. Chem. Educ.* **69**, 953 (1992).

Manuale şi surse de date şi de informare

M. F. C. Ladd şi R. A. Palmer, *Structure determination by X-ray crystallography*. Plenum, New York (1985).

J. P. Glusker şi K. N. Trueblood, *Crystal structure analysis*. Oxford University Press (1985).

E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin şi S. Cradock, *Structural methods of inorganic chemistry*. Blackwell Scientific, Oxford (1992).

R. Drago, *Physical methods for chemists*. Saunders, Philadelphia (1992).

C. Giacovazzo (ed.), *Fundamentals of crystallography*. Oxford University Press (1992).

W. B. Pearson şi C. Chieh, Crystallography. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **4**, 385. VCH, New York (1992).

A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*. Clarendon Press, Oxford (1984).

R. W. G. Wycoff, *Crystal structure*. Wiley-Interscience, New York (1959).

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

22

Articole de interes general

C. E. Dykstra, Polarizarea electrică în molecule diatomice. *J. Chem. Educ.* **65**, 198 (1988).

P. Hobza şi R. Zahradník, Interacţiuni intermoleculare între sisteme cu dimensiuni medii. Calcule empirice şi neempirice ale energiilor de interacţiune. *Chem. Rev.* **88**, 871 (1988).

G. Chalasinski şi M. Gutowski, Interacţiuni slabe între sisteme mici.Modele pentru studiul naturii forţelor intermoleculare şi probleme pentru calcule *ab initio*. *Chem. Rev.* **88**, 943 (1988).

A. D. Buckingham. P. W. Fowler şi J. M. Hutson, Studii teoretice asupra moleculelor şi forţelor intermoleculare van der Waals. *Chem. Rev.* **88**, 963 (1988).

H. Guerin, Influenţa lăţimii peretelui asupra celui de-al treilea coeficient virial. *J. Chem. Educ.* **69**, 203 (1992).

J. -L. Barrat şi M. L. Klein, Simularea dinamicii moleculare a lichidelor subrăcite în apropiere de tranziţia sticlei. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 23 (1991).

L. N. Mulay şi I. L. Mulay, Tehnici magnetice statice şi aplicaţii. În *Physical methods of chemistry* (ed. B. W. Rossiter şi J. E. Hamilton), **IIIB**, 133 (1989).

W. E. Hatfield, Măsurători magnetice. În *Solid-state chemistry: techniques* (ed. A. K. Cheetham şi P. Day). Clarendon Press, Oxford, (1987).

C. E. Dykstra, Interacţiunea electrică intermoleculară: un aspect esenţial în legătura de hidrogen. *Acc. Chem. Res.* **21**, 355 (1988).

J. Israelachvili, Forţe de solvatare şi structura lichidelor evidenţiate prin măsurători directe. *Acc. Chem. Res.* **20**, 415 (1987).

Manuale şi surse de date şi de informare

J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, New York (1985).

C. P. Smyth, Determinarea momentelor de dipol. În *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger şi B. W. Rossiter), **4**, 397, Wiley-Interscience, New York (1972).

M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham şi G. C.. Maitland, *The forces between molecules*. Oxford University Press (1986).

G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith şi W. A. Wakeham, *Intermolecular forces: their origin and determination*. Clarendon Press, Oxford (1981).

M. A. D. Fluendy şi K. P. Lawley, *Molecular beams in chemistry*. Chapman and Hall, London (1973).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin şi S. Cradock. *Structural methods of inorganic chemistry*. Blackwell Scientific, Oxford (1992).

R. Drago, *Physical methods for chemists*. Saunders, Philadelphia (1992).

23

Articole de interes general

J. P. Queslel şi J. E. Mark, Progrese în elasticitatea elastomerilor şi în caracterizarea structurii acestora. *J. Chem. Educ.* **64**, 491 (1987).

Manuale şi surse de date şi de informare

F. W. Billmeyer, *Textbook of polymer science*. Wiley, New York (1984).

I. M. Ward şi D. W. Hedley, *Mechanical properties of solid polymers*. Wiley, New York (1993).

H. R. Allcock şi F. W. Lampe, *Contemporary polymer chemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs (1981).

E. G. Richards, *An introduction to physical properties of large molecules in solution*. Cambridge University Press (1980).

L. H. Sperling, *Physical polymer science*. Wiley-Interscience, New York (1986).

D. Freifelder, *Physical biochemistry*. W. H. Freeman & Co, New York (1978).

P. Flory, *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, Ithaca (1953).

24

Articole de interes general

H. G. Herz, B. M. Braun, K. J. Müller şi R. Mauer, Care este semnificaţia fizică a diagramelor ce reprezintă mecanismul de conductanţă Grotthus H^+? *J. Chem. Educ.* **64**, 777 (1987).

B. L. Earl, Confuzii în expresiile coeficienţilor de transport. *J. Chem. Educ.* **66**, 147 (1989).

T. Kenney, Legea lui Graham: definirea vitezelor în gaze. *J. Chem. Educ.* **67**, 871 (1990).

Manuale şi surse de date şi de informare

P. J. Collings, *Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter*. Wiley, New York (1991).

G. A. Krestov *ş. a.*, *Ionic solvation*. Ellis Horwood/Prentice Hall, Hemel Hempstead (1993).

W. Kauzmann, *Kinetic theory of gases*. Addison-Wesley, Reading (1966).

J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss şi R.B. Bird, *The molecular theory of gases and liquids*. Wiley, New York (1954).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

D. Tabor, *Gases, liquids, and solids*. Cambridge University Press (1979).

A. J. Walton, *Three phases of matter*. Oxford University Press (1983).

R. B. Bird, W. E. Stewart şi E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*. Wiley, New York (1960).

M. Spiro, Determinarea numerelor de transport. În *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger şi B. W. Rossiter), **2A**, 205. Wiley-Interscience, New York (1971).

A. J. Bard şi L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. Wiley, New York (1980).

P. J. Dunlop, B. J. Steel şi J. E. Lane, Metode experimentale pentru studiul difuziei în lichide, gaze şi solide. În *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger şi B. W. Rossiter), **4**, 205. Wiley-Interscience, New York (1972).

J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford (1975).

J. S. Rowlinson şi F. L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures*. Butterworths, London (1982).

J. N. Murrell şi E. A. Boucher, *Properties of liquids and solutions*. Wiley-Interscience, New York (1982).

M. P. Allen şi D. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford (1986).

D. G. Leaist, Difuzia şi conducţia ionică în lichide. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **5**, 661. VCH, New York (1993).

25

Articole de interes general

E. Levin şi J. G. Eberhart, Integrarea legii de viteză simplificate pentru reacţii de ordinul întâi pentru fiecare din cei doi reactanţi. *J. Chem. Educ.* **66**, 705 (1989).

M. N. Berberan-Santos şi J. M. G. Martinho, Integrarea ecuaţiilor cinetice prin metode matriciale. *J. Chem. Educ.* **67**, 375 (1990).

J. C. Reeve, Opinii provocatoare asupra terminologiei în cinetica chimică. *J. Chem. Educ.* **68**, 728 (1991).

J. Maskill, Avansarea reacţiei şi cinetica chimică. *Educ. in Chem.* **21**, 122 (1984).

S. R. Logan, Măsurarea şi semnificaţia energiei de activare a unei reacţii chimice. *Educ. in Chem.* **23**, 148 (1986).

Manuale şi surse de date şi de informare

J. I. Steinfeld, J. S. Francisco şi W. L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs (1989).

K. A. Connors, *Chemical kinetics*. VCH, Weinheim (1990).

K. J. Laidler, *Chemical kinetics*. Harper and Row, New York (1987).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

C. H. Bamford şi C. F. Tipper (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*. Elsevier, Amsterdam (1969 *et seq.*).

B. B. Chance, Metode de curgere rapidă. În *Techniques of chemistry* (ed. G. G. Hammes), **6B**, 5. Wiley-Interscience, New York (1974).

G. G. Hammes, Meetode cu salt de temperatură. În *Techniques of chemistry* (ed. G. G. Hammes), **6B**, 147. Wiley-Interscience, New York (1974).

W. Knoche, Metode cu salt de presiune. În *Techniques of chemistry* (ed. G. G. Hammes), **6B**, 187. Wiley-Interscience, New York (1974).

26

Articole de interes general

K. J. Laidler, Etapa determinantă de viteză: un concept necesar sau util? *J. Chem. Educ.* **65**, 250 (1988).

A. F. Shaaban, Ecuaţia de viteză integrată pentru reacţia oxid de azot – oxigen. *J. Chem. Educ.* **67**, 869 (1990).

J. N. Spencer, Reacţii competitive şi cuplate. *J. Chem. Educ.* **69**, 281 (1992).

R. T. Raines şi D. E. Hansen, O abordare intuitivă a cineticii stării staţionare. *J. Chem. Educ.* **65**, 757 (1988).

G. F. Swiegers, Aplicarea principiilor cineticii chimice la problemele creşterii populaţiei. *J. Chem. Educ.* **70**, 364 (1993).

F. Mata-Perez şi J. F. Perez-Benito, Legea de viteză pentru reacţii autocatalitice. *J. Chem. Educ.* **64**, 925 (1987).

L. J. Soltzberg, Auto-organizarea în chimie. *J. Chem. Educ.* **66**, 187 (1989).

R. J. Field, Limbajul dinamicii. *J. Chem. Educ.* **66**, 188 (1989).

R. M. Noyes, Modele ale oscilaţiilor chimice. *J. Chem. Educ.* **66**, 190 (1989).

I. R. Epstein, Rolul sistemelor de curgere în dinamica departe de echilibru. *J. Chem. Educ.* **66**, 191 (1989).

R. J. Field şi F. W. Schneider, Reacţii chimice oscilante şi dinamica neliniară. *J. Chem. Educ.* **66**, 195 (1989).

E. Hughes, Jr., Rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale în cinetică folosind serii de puteri. *J. Chem. Educ.* **66**, 46 (1989).

W. Jahnke şi A. R. Winfree, Reţete pentru reactivi Belousov-Zhabotinsky. *J. Chem. Educ.* **68**, 320 (1991).

S. K. Scott, Oscilaţii în modele simple din sisteme chimice. *Acc. Chem. Res.* **20**, 186 (1987).

P. Brumer şi M. Shapiro, Chimia coerenţei: controlul reacţiilor chimice cu laseri. *Acc. Chem. Res.* **22**, 407 (1989).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Manuale şi surse de date şi de informare

K. W. Westererp, W. P. M. van Swaaij şi A. A. C. M. Beenackers, *Chemical reactors design and operation*. Wiley, New York (1984).

J. H. Espenson, *Chemical kinetics and reactions mechanisms*. McGraw-Hill, New York (1981).

F. W. Billmeyer, *Textbook of polymer science*. Wiley-Interscience, New York (1984).

R. P. Wayne, *Principles and applications of photochemistry*. Oxford University Press (1988).

R. P. Wayne, *Chemistry of atmospheres*. Clarendon Press, Oxford (1991).

S. K. Scott, *Oscillations, waves, and chaos in chemical kinetics* (Oxford Primer Series). Oxford University Press (1994).

P. Gray şi S. K. Scott, *Chemical oscillations and instabilities*. Clarendon Press. Oxford (1990).

27

Articole de interes general

G. M. Fernández, J. A. Sordo şi T. L. Sordo, Analiza suprafeţelor de energie potenţială. *J. Chem. Educ.* **65**, 665 (1988).

K. J. Laidler, Ce este o stare de tranziţie? *J. Chem. Educ.* **65**, 540 (1988).

M. A. Smith, Natura funcţiilor de distribuţie pentru sisteme în ciocnire: calculul proprietăţilor medii. *J. Chem. Educ.* **70**, 218 (1993).

H. Maskill, Ecuaţia Arrhenius. *Educ. in Chem.*, **27**, 111 (1990).

S. R. Logan, Sensul şi semnificaţia energiei de activare a unei reacţii chimice. *Educ. in Chem.* **23**, 148 (1986).

I. Powis, Redistribuirea energiei în disocierea ionică unimoleculară. *Acc. Chem. Res.* **20**, 179 (1987).

C. E. Klots, Coordonata de reacţie şi limitele sale – o perspectivă experimentală. *Acc. Chem Res.* **21**, 16 (1988).

I. W. M. Smith, Adiabaticitatea vibraţională în reacţiile chimice. *Acc. Chem Res.* **23**, 101 (1990).

P. R. Brooks, Spectroscopia speciilor în regiunea de tranziţie. *Chem. Rev.* **88**, 407 (1988).

J. Keizer, Efectele difuziei asupra reacţiilor chimice bimoleculare rapide. *Chem. Rev.* **87**, 167 (1987).

D. W. Lupo şi M. Quack, Fotochimia IR-laser. *Chem. Rev.* **87**, 181 (1987).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

D. G. Trular, R. Steckler şi M. S. Gordon, Suprafeţe de energie potenţială pentru dinamica reacţiilor poliatomice. *Chem. Rev.* **87**, 181 (1987).

A. H. Zewail, Fotochimia laser. *Science*, **242**, 1645 (1988).

A. H. Zewail, Dinamica stării de tranziţie de femtosecunde. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **91**, 1 (1991).

M. S. Child, Dinamica reacţiilor moleculare. *Sci. Prog.* **70**, 73 (1986).

Manuale şi surse de date şi de informare

K. J. Laidler, *Chemical kinetics*. Harper and Row, New York (1987).

J. Simons, *Energetic principles of chemical reactions*. Jones and Bartlett, Portola Valley (1983).

R. A. Marcus, Teoria complexului activat: tratare, extinderi şi aplicaţii. În *Techniques of chemistry* (ed. E. S. Lewis), **6A**, 13. Wiley-Interscience, New York (1974).

M. J. Blandamer, *Chemical equilibria in solutions*. Ellis Horwood/Prentice Hall, Hemel Hempstead (1992).

P. C. Jordan, *Chemical kinetics and transport*. Plenum, New York (1979).

I. W. M. Smith, Kinetics and dynamics of elementary gas reactions. Butterworths, London (1980).

J. I. Steinfeld, J. S. Francisco şi W. L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs (1989).

R. G. Gilbert şi S. C. Smith, *Theory of unimolecular and recombination reactions*. Blackwell Scientific, Oxford (1990).

R. B. Bernstein, *Chemical dynamics via molecular beam and laser techniques*. Clarendon Press, Oxford (1982).

D. M. Hirst, *Potential energy surfaces*. Taylor and Francis, Lodon (1985).

R. D. Levine şi R. B. Bernstein, *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*. Clarendon Press, Oxford (1987).

R. van Eldik, T. Asano şi W. J. Le Noble, Volume de activare şi de reacţie în soluţie. 2. *Chem. Rev.* **89**, 549 (1989).

R. W. Carr, Cinetica chimică. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **3**, 345. VCH, New York (1992).

28

Articole de interes general

S. T. Oyama şi G. A. Samorjai, Cataliza eterogenă, omogenă şi enzimatică. *J. Chem. Educ.* **65**, 765 (1988).

N. -F. Zhou, Valabilitatea formei simple a ecuaţiei de adsorbţie Gibbs pentru amestecuri de surfactanţi. *J. Chem. Educ.* **66**, 137 (1989).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

T. E. Mallouk şi H. Lee, Descrierea solidelor şi suprafeţelor. *J. Chem. Educ.* **67**, 829 (1990).

L. Glasser, Izoterma BET în 3D. *Educ. in Chem.* **25**, 178 (1988).

D. Langevin, Microemulsii. *Acc. Chem. Res.* **21**, 255 (1988).

D. Langevin, Micele şi microemulsii. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **43**, 341 (1992).

E. Shustorovich,Teoria chemisorbţiei: în căutarea elefantului. *Acc. Chem. Res.* **21**, 183 (1988).

S. L. Bernasek, Dinamica stării rezolvate a reacţiilor chimice la suprafaţă. *Chem. Rev.* **87**, 91 (1987).

B. B. Laird şi A. D. J. Haymet, Interfaţa cristal / lichid: structură şi proprietăţi prin simularea pe calculator. *Chem. Rev.* **92**, 1819 (1992).

R. Parsons, Stratul dublu electric: dezvoltări recente teoretice şi experimentale. *Chem. Rev.* **90**, 813 (1990).

C. L. Perrin şi T. J. Dwyer, Aplicarea RMN bidimensional la cinetica transformării chimice. *Chem. Rev.* **90**, 935 (1990).

Manuale şi surse de date şi de informare

B. C. Gates, *Catalytic chemistry.* Wiley, New York (1992).

Y. Moroi, *Micelles.* Plenum, New York (1992).

K. L. Mittal şi D. O. Shah (ed.), *Surfactants in solution.* Vol. 11, Plenum, New York (1992).

K. L. Mittal (ed.), *Particles on surfaces.* , Vol. 3. Plenum, New York (1991).

V. P. Zhdanov, *Elementary physicochemical processes on solid surfaces.* Plenum, New York (1991).

S. R. Morrison, *The chemical physics of surfaces.* Plenum, New York (1990).

J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces.* Academic Press, New York (1985).

R. J. Hunter, *Foundations of colloid science.* Vol. 1 şi 2. Clarendon Press, Oxford (1987, 1989).

B. Dobiáš (ed.), *Coagulation and flocculation.* Marcel Dekker, New York (1993).

K. Tamaru, *Dynamic heterogeneous catalysis.* Academic Press, New York (1978).

A. Zangwill, *Physics at surfaces.* Cambridge University Press (1988).

R. Aveyard şi D. A. Haydon, *An introduction to the principles of the surface chemistry.* Cambridge University Press (1973).

A. W. Anderson, *Physical chemistry of surfaces.* Wiley-Interscience, New York (1990).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

R. P. H. Gasser, *An introduction to chemisorption and catalysis by metals*. Clarendon Press, Oxford (1985).

M. W. Roberts şi K. S. McKee, *Chemistry of the metal-gas interface*. Clarendon Press, Oxford (1978).

G. Somorjai, *Chemistry in two dimensions: surfaces*. Cornell University Press, Ithaca (1981).

G. C. Bond, *Heterogeneous catalysis: principles and applications*. Clarendon Press, Oxford (1986).

M. Boudart şi G. Djéga-Mariadassou, *Kinetics of heterogeneous catalysis reactions*. Princeton University Press (1984).

29

Articole de interes general

R. M. Wightman şi D. O. Wipf, Voltametria ciclică de mare viteză. *Acc. Chem. Res.* **23**, 64 (1990).

A. T. Hubbard, Electrochimie pe suprafeţe bine caracterizate. *Chem. Rev.* **88**, 633 (1988).

R. Parsons, Stratul dublu electric: dezvoltări recente teoretice şi experimentale. *Chem. Rev.* **90**, 813 (1990).

Manuale şi surse de date şi de informare

J. Koryta, *Ions, electrodes, and membranes*. Wiley, New York (1991).

D. B. Hibbert, *Introduction to electrochemistry*. MacMillan, Basingstoke (1993).

J. O'M. Bockris, B. E. Conway şi R. E. White (ed.), *Modern aspects of electrochemistry*. Vol. 22. Plenum, New York (1992).

R. R. Adžić şi E. B. Yeager, Electrochemistry. În *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **5**, 223. VCH, New York (1993).

C. D. S. Tuck, *Modern battery construction*. Ellis Horwood, New York (1991).

D. Linden (ed.), *Handbook of batteries and cells*. McGraw-Hill, New York (1984).

D. R. Crow, *Principles and applications of electrochemistry*. Chapman and Hall, London (1988).

A. J. Bard şi L. R. Faulkner, *Electrochemical techniques: fundamentals and applications*. Wiley-Interscience, New York (1979).

M. G. Fontana şi R. W. Staehle (ed.), *Advances in corrosion science and technology*. Plenum, New York (1980).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INDEX ALFABETIC

a priori 608
ab initio 451
absenţe sistematice 670
absorbţie stimulată 499
absorbanţă 498
acid 261
  conjugat 261
  slab 265
  tare 265
acomodare 902
acoperirea funcţiilor de undă 422
activitate 2, 207
acţiune tampon 272
adâncimea de extracţie 895
adiabată 105
adsorbant 892
adsorbat 892
adsorbţie 892
  fizică 902
aerosol 886
afinitate pentru electron 76
agent
  de emulsionare 887
  de oxidare 291
  de peptizare 887
  de reducere 291
  superficial activ 883
amfiprotic 263
amplitudine 6
  a probabilităţii 335
analiză în timp real 791
analiză termică 217
analiza de corelare 864
anod 293
ansamblu canonic 625
antiferomagnetic 714
aparat cu oscilaţii 671
aproximaţie
  a stării staţionare 812
  Hückel 455
  orbitală 396
  Stirling 612
armonice sferice 373
atmosferă 22
atmosferă ionică 288
atom
  hidrogenoid 379
  polielectronic 379
atractor 841
atractor straniu 843
Aufbau 399
autocataliză 837
avansarea reacţiei 242
axă
  a elicei 893
  de reflexie-rotaţie de ordinul *n* 467
  de simetrie de ordinul *n* 466
  improprie de rotaţie de ordinul *n* 467
  principală 467
azeotrop 224
balanţă Gouy 712
balanţă de film superficial 885
bandă
  interzisă 462
  p 462
  perpendiculară 531
  s 462
bar 22
barometru 23
bateria plumb-acid 939
bază 261
  conjugată 261
  slabă 266
  tare 265
birefringent circular 697
bistabilitate 841
bivariant 216
bolometru cu termistor 496
bomba calorimetrică
adiabatică 64
bosoni 377
bremsstrahlung 664
câmp de forţe 533
căldură 52
calorimetru adiabatic cu flacără 67
cantitate de substanţă 2
capacitate calorică 65
  la presiune constantă 70
  molară la volum constant 65
  molară la presiune constantă 70
  specifică 65
capilaritate 881
caractere 472
caracter al unei operaţii 476
Carr-Purcell-Meiboom-Gill 597
CARS 536
cât arbitrar de reacţie 247
cataliză
  acidă 837
  bazică 837
  eterogenă 914
catalizator 18
  eterogen 837
  omogen 837
catastrofa din ultraviolet 324
catod 293
cavitate 879
celulă
  elementară 660
    centrată intern 662
    centrată lateral 662
    cu feţe centrate 662
    neprimitivă 661
    primitivă 660
  galvanică 291
  ca o nicovală de diamant 218
  electrochimică 290
  electrolitică 291
  Harned 306
centri de nucleaţie spontană 881
chemiluminiscenţă în infraroşu 868
chemosorbţie 903
chiral 471
ciclu
  limită 841
  termodinamic 81
  Born-Haber 81
  Carnot 117
cifră de coordinare 678
ciocnire elastică 34
clasă de simetrie 475
clasificarea Brønsted-Lowry 261
clasificarea Ehrenfest 180
clistron 494
CMC 888
coagulare totală 890
coeficient
  de absorbţie integrat 499
  de activitate 208
  de difuzie 728
  de dilatare 92
  de extincţie 497
  de frecare 727
  de fugacitate 158
  de performanţă 132
  de transfer 927
  Einstein de absorbţie stimulată 500
  Einstein de emisie spontană 500
  Einstein de emisie stimulată 500
  mediu de activitate 257
  molar de absorbţie 497
  osmotic virial 720
  virial 42
  Joule - Thomson izoterm 98
  Joule-Thomson 94
  van der Waals 44
coerenţa
  spaţială 551
  temporală 551
coloid 886
colorant saturabil 552
combinaţie liniară
  adaptată la simetrie 485
  de orbitali atomici 433
compartiment pentru electrod 291
complex activat 856
component 214
compresibilitate izotermă 94
concentraţie
  micelară critică 888
  molară 3
condiţia
  de rezonanţă 571
  staţionară 840
  de frecvenţă a lui Bohr 11
  de frontieră circulară 371
  de frontieră 353
conductibilitate
  electrică 17
  termică 17
conductor metalic 460
configuraţie 737
  instantanee 609
  electronică 397
conformaţie 737
conode 235
constantă
  de aciditate 261
  de normalizare 337
  de sedimentare 727
  de viteză de reacţie 794
  Boltzmann 15, 39
  a calorimetrului 64
  crioscopică 203
  de anarmonicitate 524
  de autoprotoliză 263
  de cuplaj hiperfin 602

BCUCLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de cuplaj scalar 579
de cuplaj spin-orbită 407
de distorsiune centrifugală 512
a radiației, a doua 323
de ecranare 398, 573
de rotație 509
de solubilitate 309
de viteză "stare la stare" 868
ebulioscopică 202
generală a gazelor 2, 28
lui Faraday 298
lui Planck 9, 324
Michaelis 817
Rydberg 381
Stefan-Boltzmann 323
termodinamică de echilibru 248
critică 43
constituent al unui sistem 214
construcția lui Maxwell 46
contraioni 288
contribuție
a grupelor învecinate 578
a solventului 576
diamagnetică 576
homeopolară 689
locală 576
moleculară 576
paramagnetică 576
conversie internă 548
coordonată de reacție 856
corelare de spin 401
corp negru 322
COSY 598
CPMG 597
cracare 919
crioscopie 203
cristalizare fracționată 231
cromatografie cu permeație de gel 731
cromofori 543
cronopotențiometrie 934
cuadrupol 701
cuantificare
în spațiu 375
a energiei 324
cuplaj *jj* 413
cuplaj spin-orbită 406
cuplu redox 292
curbă
binodală 235
a energiei potențiale moleculare 420
Tafel 930
curent de coroziune 940
cvasistatic 59
DC 698
debye 688
decuplare a protonilor 588
degenerare 15, 360
degradare
a unui polimer 737
termică 546
demagnetizare adiabatică 134
nucleară 135
denaturare 737
densitate
de curent 921
de curent anodic 926
de flux magnetic 711
de probabilitate 335
a curentului de schimb 928
de acoperire 434
de ciocniri 846
limită de curent 933
a stărilor 627
totală de energie 323
deplasarea chimică 573
desorbție 892
detector 496
determinant secular 448
dezactivarea prin ciocniri 505
dezexcitare
radiativă 545
neradiativă 545
diagramă
de corelare 413
de fază 164
Ellingham 259
Grotrian 396
indicatoare 61
Jablonski 547
a nivelelor de energie a orbitalilor moleculari 437
Walsh 452
dializă 887
diamagnetic 712
diametru de ciocnire 708, 38
diatermic 25
dicroism circular 698
dielectric 689
diferență de potențial de coroziune 941
Galvani 923
diferențială
exactă 88
inexactă 89
difractometru cu patru cercuri 671
difracție 660
de electroni de joasă energie 897
de raze X 13
difuzie 748
dinamică a luminii 737
Rayleigh 734
difuziune 17
dinamica reacțiilor
stare-la-stare 561
moleculare 18
diodele emițătoare de lumină 558
dipol 701
electric 688
dislocația elicoidală 893
dislocații 893
dispersie 697
a rotației optice 698
dispozitiv cu sarcină cuplată 496
distanța pătratică medie 739
distilare fracționată 223
distribuție
a vitezelor 35
Boltzmann 14, 614
canonică 626
Fermi-Dirac 462
Maxwell 15
Maxwell a vitezelor 37
Planck 324
DLVO 890
dopare controlată 232
DRO 698
drumul liber mediu 40
dualitatea undă - particulă 9, 331
dublare a perioadei 843
ebulioscopie 203
echilibru 18, 61
Brønsted-Lowry 262
de autoprotoliză 263
Donnan 725
intern 59
mecanic 22
termic 25
ecou de spin 596
ecuația
Arrhenius 804
Born 284
Butler-Volmer 928
Clapeyron 175
Clausius-Clapeyron 178
Clausius-Mossotti 693
de bilanț de material 855
de stare 22
de stare van der Waals 44
de undă radială 383
Debye 693
difuziei 17
Eyring 859
fundamentală 146, 155
generală a gazelor perfecte 28
Gibbs-Duhem 189
Gibbs-Helmholtz 150
Henderson-Hasselbalch 270
Karplus 582
Kelvin 880
Laplace 879
McConnell 604
Nernst 300
Sackur-Tetrode 629
Schrödinger 12, 332
Schrödinger 332
secular 447
tensiunii superficiale a lui Gibbs 884
termochimică 78
termodinamică de stare 147
van't Hoff 205, 255
virială de stare 41
Wierl 684
EELS 896
efect
Auger 896
Doppler 503
fotoelectric 329
Joule - Thomson 96
Overhauser nuclear 597
salin 236
cinetic 866
Stark 512
tunel 360
Zeeman 416
anormal 416
normal 416
efuziune 17
electrod
argint/clorură de argint 294
de gaz 293
de hidrogen 294
de lucru 930
de oxido-reducere 295
de referință 930
de sticlă 311
disc-inel rotativ 935
disc rotativ 935
ion-selectiv 312
metal/ion de metal 293
metal/sare insolubilă 294
picător de mercur 934
redox 295
senzor de gaz 311
standard de hidrogen 301
electrodializă 887
electroforeză 730
cu gel 730
electrolit 290
electron σ 435
electron $2p$ 389
electroni de valență 399
electronvolt 6
element
de dispersie 494
de simetrie 466
elice α 741
emisie
spontană 500
stimulată 500
emulsie 886
endergonic 244
endoterm 53
energia 4
cinetică 4
de activare 804
de activare Gibbs 805
de delocalizare 457

de disociere a legăturii 420
de ionizare 387, 75
prima 403
a doua 75, 403
Fermi 462
Gibbs (molară) de activare 864
Gibbs 8,137
Gibbs de amestecare 191
Gibbs de hidratare 284
Gibbs de reacţie 243
Gibbs de solvatare 284
Gibbs de suprafaţă 883
Gibbs standard de formare 142
Gibbs standard de reacţie 142
Helmholtz 137
internă 54
înaltă 820
medie 645
molară 6
potenţială 4
Coulomb 5
efectivă 383
Morse 523
parabolică 362
totală de legătură a electronilor π 457
unui sistem 52
entalpia 66
de acceptare a unui electron 75
de activare 864
de amestecare 193
de atomizare 76
de disociere a unei legături 76
de ionizare 75
de legătură medie 76
de reacţie 77
de reţea 81
izosteră de adsorbţie 905
limită de dizolvare 74
standard
de combustie 78
de dizolvare 74
de formare 80
de hidratare 83
de hidrogenare 79
de sublimare 73
de topire 73
de transformare 73
de vaporizare 73
entropia 8, 110
conform principiului al treilea 129
de activare 864
de amestecare 192
de reacţie standard 129
reziduală 652
ESCA 566
etapă
de inhibare 822
de iniţiere 822
de întârziere 822
de propagare 822
de terminare 822
determinantă de viteză 812
eutectic 229
exciplex 557
excitanţă 323
exergonic 244
exoterm 53
explozie
cu ramificarea lanţului 826
termică 825
expresie termodinamică 100
extrapolare
Debye 126
Birge-Sponer 524
factor
de împrăştiere 668
de compresibilitate 41
de compresibilitate critic 48
de frecvenţă 804
de structură 671
Franck-Condon 542
g al electronului 416
nuclear 570
preexponenţial 804
steric 849
fascicule moleculare 709
încrucişate 867
fază 164, 214
cristalină lichidă 889
metastabilă 164
FEM 898
femtochimie 862
fermioni 377
feromagnetism 714
FID 590
fierbere 165
filament Nernst 494
film Langmuir-Blodgett 885
FIM 899
FIM cu sondă atomică 899
fizisorbţie 902
flash-fotoliză 792
floculare 890
fluid supercritic 43
fluorescenţă 546
indusă cu laser 868
de raze X 896
fluxul fasciculului incident 709
forţe intermoleculare 13
forţe van der Waals 699
forme mezomorfe liotropice 889
formula
Axilrod -Teller 707
Boltzmann 625
Debye. 327
Einstein 326
Lamb 576
London 706
fosforescenţă 546
fotochimie 5
laser 559
fotodeflexie 563
fotodisociere 562
fotoelectron 563
fotoionizare 562
fotoizomerizare 562
fotoliză 822
fotomultiplicator 496
foton 10, 328
fotosensibilizare 831
fracţie
de împachetare 678
molară 32
frecvenţă
Larmor 571
de ciocnire 38
frigider 132
Linde 99
frontiere de fază 164
fugacitate 157
funcţia
de distribuţie radială 392
de drum 87
de exces 199
de lucru 138, 329
maxim 138
de partiţie canonică 626
molară 635
standard 653
de partiţie moleculară 614
de stare 54, 87
de undă ortogonală 358
univocă 339
a legăturii de valenţă 421
de încercare 447
erorilor 368
f a lui Mayer 651
gaussiană 364
lui Langevin 694
proprie 341
galvanizare 942
gaz 21
perfect 2, 28
real 2 ,28
gel 886
grade de libertate 216
grup
cubic 470
icosaedric 470
octaedric 470
punctual 466
spaţial 466
tetraedric 470
^{1}H-RMN 572
haotic 842
hexagonal compact 678
hidrofili 886
hidrofobi 886
hiperpolarizabilitate 690
HOMO 455
impulsul unei molecule 34
indexarea reflexiei 667
indicator acid-bază 273
indici Miller 662
inegalitatea lui Clausius 121
integrală
coulombiană 447
de acoperire 429
de configuraţie 650
de rezonanţă 447
integrarea semnalului 575
intensitatea radiaţiei 10
interacţiune
de contact Fermi 584
de dispersie 705
dipol-dipol 605
hidrofobă 889
London 705
interferometru Michelson 495
interpretarea lui Born 335
invariant 217
înveliş închis 398
inversare a populaţiilor 549
inversie 444
ion hidroniu 261
izentalpic 97
izobară 27
izolatori 460
izopletă 221
izotermă 27
BET 907
de adsorbţie 904
Freundlich 908
Langmuir 904
Temkin 908
izotopi radioactivi 902
izotopomeri 562
împrăştiere
anormală 681
elastică 13
în curcubeu 711
magnetică 683
neelastică 13
Rayleigh 517
strălucitoare 710
întindere
antisimetrică 530
simetrică 529
întreruperea Q 551
joncţiuni p-n 558
joule 54
kelvin 26
lăţimea naturală a liniei tranziţiei 505
lărgire
datorată timpului de viaţă 505
neomogenă 593
Lamb dip 505
lamelă pliată β 741

lanţ liber legat 738
laser 548
  cu azot 557
  cu colorant 558
  cu dioxid de carbon 556
  cu neodim 554
  cu trei nivele 549
  exciplex 557
  pe bază de rubin 554
  supraradianţi 557
LCAO 433
LEED 897
legătură
  σ 422
  π 424
  covalentă 419, 12
  de hidrogen 706
  fosfat macroergică 275
  ionică 12, 419
  peptidică 737
  polară 446
lege 1, 25
  Beer-Lambert 497
  Boyle 27
  Charles 28
  Dalton 30
  de deplasare a lui Wien 323
  de viteză 17
    a reacţiei 794
    de ordin pseudo-întâi 796
    de ordin pseudo-doi 796
    integrată 798
  Debye-Hückel extinsă 290
  Dulong şi Petit 326
  empirică a lui Curie 712
  Henry 196
  Hess 79
  Kirchhoff 85
  limită 27
    Debye-Hückel 288
  Raoult 194
  Rayleigh-Jeans 323
  Stark-Einstein 828
  Stefan-Boltzmann 323
LFER 864
lichide
  parţial miscibile 225
  subrăcite 881
  supraîncălzite 881
limită
  a seriei 388
  controlată de difuzie 852
  de explozie
    a doua 826
    a treia 826
    prima 826
linie
  depolarizată 535
  polarizată 535
  anti-Stokes 518
  Stokes 518
liofili 886
liofobi 886
lucru 52
  de dilatare 59
lumină
  coerentă 551
  laser 550
LUMO 455
lungime
  a conturului 739
  de coerenţă 551
  de echilibru a legăturii 420
  de undă 6
    în vid 492
    termică 619
  a lanţului 833
magnetizabilitate 712
magnetizare 711, 589
magneton
  Bohr 415
  nuclear 570
manometru 24
MAS 600
masă
  efectivă 521
  molară 3
    medie
      gravimetrică 718
      numerică 718
      viscozimetrică 718
      Z 718
  redusă 383
mecanică clasică 321, 9
mecanica cuantică 321, 8
mecanism 17
  al polarizării 584, 606
  de reacţie 789
  Eley-Rideal 914
  Langmuir-Hinshelwood 914
  Lindemann-Hinshelwood 818
  Lotka-Volterra 839
  Michaelis-Menten 816
  Rice-Herzfeld 823
  tip harpon 850
mediu 51
membrană semipermeabilă 205
metoda
  ab initio 451
  diferenţelor de combinaţii 527
  dinamică 792
  directă 675
  dispozitivului cu precesie 671
  lui Weisenberg 671
  îngheţării 791
  multiplicatorilor nedeterminaţi 612
  semiempirice 451
  separării variabilelor 358
  vitezelor iniţiale 796
mişcare
  anarmonică 523
  armonică 362
  termică 53
micele 888
  lamelare 889
microscopie
  de câmp de emisie 898
  de câmp de ionizare 899
microscop tunelar cu baleiaj 900
milimetru coloană de mercur 23
mod normal 530
model 2
  brusselator 840
  cinetic 2
  de difracţie 660
  Gouy-Chapman al stratului dublu difuz 922
  Helmholtz 922
  nuclear 2
  Stern 923
  vectorial 376
modularea nivelelor de energie 513
modulaţia Stark 513
modurile rezonante ale laserului 550
mol 2
molalitate 3
moleculă
  chirală 471
  diatomică heteronucleară 446
  polară 471,688
moleculeritate 809
molecule
  conjugate 454
  diatomice homonucleare 424, 439
moment
  de dipol al tranziţiei 502
    electric 688
    indus 688
    al moleculei 506
  magnetic nuclear 589
  unghiular
    de spin total 411
    orbital total 445
    total 407
monodispers 718
monomeri 717
monopol 701
monostrat 885
multiplicitate 410, 411
multipoli 701
n-pol 701
nivel 389
  complet 398
  de energie 9
  dublu degenerat 360
  Fermi 462
NOE 597
nucleaţie 881
nuclee
  cu spin 1/2 570
  echivalente
    chimic 585
    magnetic 585
număr
  atomic efectiv 398
  Avogadro 3
  cuantic
    al momentului unghiular orbital total 410
    al momentului unghiular total 410
    principal 385
  de componenţi 214
  de faze 214
  de simetrie 638
  de undă 7, 380
    în vid 493
  maxim de turnover 817
observabile 341
  conjugate 348
octopol 701
operaţie
  de identitate 466
  de inversiune 467
  de reflexie 467
  de rotaţie improprie 467
  de simetrie 466
operator 340
  de proiecţie 486
  hamiltonian 340
optic active 471
orbital 385
  2*p* 389
  al miezului 439
  antiliant 436
  atomic 385
  de frontieră 456
  de valenţă 439
  hibrid 426
  hibrid *sp* 428
  hibrid sp^2 427
  hibridizat sp^3 427
  liant 435
  molecular 432
    ocupat, cel mai înalt 455
    vacant, cel mai coborât 455
  neliant 452
  ortogonal 429
  p_x 394
  p_y 394
  p_z 393
  virtual 439
ordin

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

al grupului de simetrie 474
de legătură 438
de reacţie 794
total de reacţie 794
oregonator 841
orificii supersonice 709
orto-hidrogen 520
osmometrie 205
în fază de vapori 723
osmoză 204
pachet de spini 596
palier eutectic 229
para-hidrogen 520
paramagnetic 712
paramagnetism independent de temperatură 714
parametru
Arrhenius 804
de impact 710
de scindare în câmpul liganzilor 543
paritatea orbitalilor moleculari 444
particula în groapa de potenţial 352
particule
de spin 1 377
de spin 1/2 377
parţial miscibile 199
pascal 22
pasivare 942
pereche enantiomeră 471
perioadă lungă 402
permeabilitate în vid 711
permitivitate 693
relativă 693
în vid 5
PES 564
PESM 896
picătură 879
pilă
Daniell 295
de concentraţie de electrod 295
de concentraţie de electrolit 295
galvanică 291
piroliză 823
plan
de oglindire 467
de simetrie
orizontal 467
vertical 467
Helmholtz extern 922
nodal al orbitalului 393
polarizaţie 688
de concentraţie 932
molară 695
polarizabili 931
polarizabilitate 516, 690
electronică 693
polarizare
de orientare 692
de deformare 692
polarografie 934
poliamfolit 723
polianioni 723
policationi 723
polidispers 718
polielectroliţi 723
polimeri 717
polimerizare
în trepte 831
înlănţuită 831
polinom Hermite 364
polipeptide 737
politipuri 677
pompă de căldură 135
pompaj 549
pondere a configuraţiei 610
populaţie 14, 608
potenţial
al celulei la curent zero 298
chimic 153, 155
de electrod formal 932
de joncţiune lichidă 296
de semiundă 934
de suprafaţă 923
electrochimic 924
electrocinetic 890
exponenţial-6 708
Galvani 923
al sferei rigide 651, 708
standard 301, 299
Volta 923
zeta 890
precesie 589
predisociere 548
preechilibru 814
presiune 22
critică 43, 165
de "rupere" 886
de vapori 43
osmotică 205
parţială 30
principiul
al doilea al termodinamicii 7, 108, 110
al treilea 128, 135
corespondenţei 357
de combinare al lui Ritz 381
de construire 12, 399
de excluziune al lui Pauli 397
de incertitudine al lui Heisenberg 346
întâi al termodinamicii 7, 56
lui Avogadro 28
lui Le Chatelier 253
probabilităţilor *a priori* egale 608
stărilor corespondente 49
variaţional 447
zero al termodinamicii 25
probabilitate de reţinere 910
problema fazelor 674
proces 52
cu desfăşurare în mod direct 873
cu desfăşurare în mod complex 873
multifotonic 560
promovare de electron 426
proprietate
coligativă 199
de transport 747
extensivă 3
intensivă 3
molară 3
protecţie catodică 942
activă 942
puls
π/2 590
de 90° 590
punct
critic 43, 236
de şa 870
de fierbere standard 166
de solidificare standard 166
final 273
izoelectric 891
normal de fierbere 165
normal de solidificare 166
stoichiometric 267
triplu 166, 217
punte de sare 291
purtători de lanţ 822
radiaţie
anti-Stokes 497
sincrotronică 494
Stokes 497
radical din viteza pătratică medie 34
ramură
a spectrului 526
O 528
P 526
Q 526, 528
R 526
S 528
randament 118
al maşinilor termice 130
Carnot 119
cuantic
global 829
primar 828
raport
giromagnetic 415, 570
de depolarizare 535
raza
Bohr 385
cea mai probabilă 392
de forfecare 889
de rotaţie a corpului 372
reţea
Bravais 661
cubică compactă 678
de difracţie 494
spaţială 660
reacţie
a celulei 297
anodică 293
bimoleculară 809
catodică 293
controlată cinetic 852
de condensare 834
elementară 809
endotermă 255
exotermă 255
în lanţ radicalică 822
monomoleculară 809
redox 291
reacţii înlănţuite 822
reflexia-rotaţia de ordinul *n* 467
reflexie 664
refocalizare 596
reformarea 919
regulă
a lui Hund 400
a lui Trouton 123
a raportului de raze 680
Corey-Pauling 741
de excluziune 534
de selecţie 395, 488
a lui Laporte 544
generală 503
specifică 503
empirică Schulze-Hardy 891
relaţia
de Broglie 9, 330
liniară de energie liberă 864
Maxwell 147
probabilităţii Sayre 675
Stokes 728
Stokes-Einstein 728
relaxare 806
de spin 592
reprezentare
ireductibilă 475, 477
matricială a grupului 476
reprezentant al operaţiei 475
RES 601
rezonanţă 569
electronică de spin 601
magnetică de proton 572
magnetică nucleară 11, 571
paramagnetică electronică 601
RMN 571
bidimensională 598
rostogolire 533
rotaţie de ordinul *n* 466
rotatori
asimetrici 508
liniari 508
rigizi 508
sferici 508

BCU CLUJ / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

simetrici 508
rotirea la unghiul magic 600
RPE 601
RRK 820
SALC 485
salt de temperatură 806
sarcină
nucleară ecranată 398
parţială
negativă 446
pozitivă 446
scăderea inducţiei libere 590
scara
δ 573
Celsius 26
de pH 263
de pOH 263
de temperatură a gazului perfect 26
termodinamică de temperatură 26,131
schema de cuplaj Russell-Saunders 412
schimb
chimic 595
intersistemic 547
secţiunea diferenţială de împrăştiere 710
secvenţa Carr-Purcell-Meiboom-Gill 597
secvenţare 737
secţiune
de ciocnire 38
eficace 849
sedimentare 726
segment de legătură 221
selector de viteze 709
semi-reacţii 291
semiconductibilitate
de tip n 463
de tip p 463
semiconductor 460
separarea izotopilor cu laseri 562
seria
Balmer 380
electrochimică 309
Clebsch-Gordan 410
SEXAFS 897
simetrie sferică 390
simetrii principale 661
singlet 405
sinteza
Fourier 673
Patterson 674
sistem
cristalin 661
de spini heteronucleari 588
de spini homonucleari 588
deschis 51
Hermann-Mauguin 468
Internaţional (S.I.) 468
izolat 52
închis 51
optic Schlieren 726
Schoenflies 467
sol 886
soluţie
θ 723
atermică 199
de electroliţi 185
de neelectroliţi 185
ideală 194
ideală diluată 196
regulară 199
selfconsistentă 405
solvatare a gazului 173
sorbent 892
specii
cu spin diluat 588
de simetrie 475
de spin abundente 588
spectromicroscopie fotoelectronică 896
spectroscopie 10, 380
cu structură fină de absorbţie de raze X cu extinderea suprafeţei 897
de absorbţie 492
de corelaţie 598
de emisie 492
de fotoemisie 895
de microunde 11
de pierdere a energiei electronilor 896
de rezonanţă Raman 536
de saturaţie 560
electronică pentru analiza chimică 566
electronică Auger 896
fotoelectronică în ultraviolet 564
în infraroşu 11
în vizibil şi ultraviolet 11
Lamb-dip 504
laser 559
Raman 497
Raman anti-Stokes coerentă 536
Raman stimulată 560
spectrofotometrie 791
spectru 380
DC 698
de bandă 525
de desorbţie flash 912
de fluorescenţă 546
de ordinul întâi 587
de ordinul doi 588
spin 376
stare
activată 820
de tranziţie 856
precursoare chemosorbţiei 909
de referinţă 80
fundamentală 387, 389
standard 157
biologică 274
stări
excitate metastabile 549
liante ale atomului 387
neliante ale electronului 387
standard 72
continue ale atomului 387
statistică nucleară 519
STM 900
strat
de difuzie Nernst 932
dublu electric 890,922
împachetat compact 677
structură 18
cristalină 660
cuaternară 738
electronică 379
fină 409, 579
hiperfină 602
primară 737
secundară 737
terţiară 738
tip clorură de cesiu 679
tip sare gemă 679
vibraţională 540, 564
subnivele 389
subnivelul 2*p* 389
substanţă
optic activă 697
paramagnetică 134
substituţie izomorfă 675
substrat 892
superfluidă 170
superpoziţie liniară 343
suprafaţă
atractivă 872
de energie potenţială 869
repulsivă 872
suprasaturat 881
supratensiune 922, 928
a celulei 935
de concentraţie 932
surfactant 883
susceptibilitatea magnetică 578
molară 711
volumică 711
tabel de caractere 472, 477
talere teoretice 223
tărie ionică 288
TCA 856
tehnica
cu transformată Fourier 495
de rafinare matematică 676
de refacere a inversiei 595
desorbţiei fulger 902
dinamică cu stopare 792
dublării frecvenţei 554
fasciculelor intersectate 709
gravimetrică 902
interferenţei 727
tem 297
temperatură 25
şi presiunea ambiantă standard 30
şi presiunea standard 30
Boyle 42
critică 43,165
critică inferioară 227
critică superioară 226
Curie 714
de fierbere 165
de inversie 99
de rotaţie 638
de solidificare 165
de topire 165
de tranziţie 164
de vibraţie 642
Kraft 888
Néel 714
teta Flory θ 722
tensiune superficială 878
tensiunea electromotoare a celulei 297
teorema
calorică a lui Nernst 128
de ortogonalitate mică 482
lui Koopmans 564
virialului 367
teoria 2
cinetică a gazelor 33
ciocnirilor 18
complexului activat 18, 856
Debye-Hückel 287
DLVO 890
grupurilor 13, 465
legăturilor de valenţă 421
orbitalilor moleculari 432
Rice-Ramsperger-Kassel 820
RRKM 820
terase 893
termen
de rotaţie 509
de vibraţie 521
termochimie 8, 72
termodinamică 51
statistică 14, 608
termoliză 822
termometru 25
timp
de eluare 731
de relaxare
longitudinal 592
spin-reţea 593
spin-spin 593
transversal 593
transversal efectiv 593
de viaţă al ciocnirilor 505
titrare
potenţiometrică 312

BUCUREŞTI / BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

redox 312
topire
incongruentă 231
zonară 231
Torr 22
TPAS 30
TPS 30
transfer de lanţ 832
transformare 18
reversibilă 61
spontană 107
transmisie 498
tranziţie
$\pi^* \leftarrow \pi$ 545
$\pi^* \leftarrow n$ 545
λ 181
de fază 164
de ordinul al doilea 181
de ordinul întâi 180
electronică 394
elice -ghem 743
fundamentală 523, 532
interzisă 395
permisă 395
verticală 540
vibronică 544
treaptă 893
triplet 405
triunghiul lui Pascal 581
turbiditate 734
UHV 895
ultracentrifugă 726
unghi
de contact 882
de observare 664
unitate asimetrică 660
UPS 564
valoare
proprie 341
de aşteptare 344
g 601
variabile reduse 48
varianţă 216
variaţia de entalpie standard 72
vibraţii inactive în infraroşu 522
vid 5
vid ultraînalt 895
viscozimetre cu tambur rotitor 732
viscozimetru Ostwald 732
viscozitate 17
intrinsecă 731
viteza
de cădere 727
de cosumare 793
de formare 792
de reacţie 793
luminii 5
maximă 817
relativă 39
totală de absorbţie 500
voltametrie 934
ciclică 934
cu variaţia liniară a potenţialului 934
volum 21
de polarizare 690
molar critic 43
parţial molar 187
XPS 564

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul periodic

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
									1 **H** 1,008									2 **He** 4,003
2	3 **Li** 6,941	4 **Be** 9,012											5 **B** 10,81	6 **C** 12,01	7 **N** 14,01	8 **O** 16,00	9 **F** 19,00	10 **Ne** 20,18
3	11 **Na** 22,99	12 **Mg** 24,30											13 **Al** 26,98	14 **Si** 28,09	15 **P** 30,97	16 **S** 32,07	17 **Cl** 35,45	18 **Ar** 39,95
4	19 **K** 39,10	20 **Ca** 40,08	21 **Sc** 44,96	22 **Ti** 47,88	23 **V** 50,94	24 **Cr** 52,00	25 **Mn** 54,94	26 **Fe** 55,85	27 **Co** 58,93	28 **Ni** 58,69	29 **Cu** 63,55	30 **Zn** 65,39	31 **Ga** 69,72	32 **Ge** 72,61	33 **As** 74,92	34 **Se** 78,96	35 **Br** 79,90	36 **Kr** 83,80
5	37 **Rb** 85,47	38 **Sr** 87,62	39 **Y** 88,91	40 **Zr** 91,22	41 **Nb** 92,91	42 **Mo** 95,94	43 **Tc** 98,91	44 **Ru** 101,1	45 **Rh** 102,9	46 **Pd** 106,4	47 **Ag** 107,9	48 **Cd** 112,4	49 **In** 114,8	50 **Sn** 118,7	51 **Sb** 121,8	52 **Te** 127,6	53 **I** 126,9	54 **Xe** 131,3
6	55 **Cs** 132,9	56 **Ba** 137,3	**La-Lu**	72 **Hf** 178,5	73 **Ta** 180,9	74 **W** 183,8	75 **Re** 186,2	76 **Os** 190,2	77 **Ir** 192,2	78 **Pt** 195,1	79 **Au** 197,0	80 **Hg** 200,6	81 **Tl** 204,4	82 **Pb** 207,2	83 **Bi** 209,0	84 **Po** 210,0	85 **At** 210,0	86 **Rn** 222,0
7	87 **Fr** 223,0	88 **Ra** 226,0	**Ac-Lr**	104 **Unq**	105 **Unp**	106 **Unh**	107 **Uns**	108 **Uno**	109 **Une**	.....								

blocul *s*	blocul *d*	blocul *p*

Lantanide	67 **La** 138,9	58 **Ce** 140,1	59 **Pr** 140,9	60 **Nd** 144,2	61 **Pm** 144,9	62 **Sm** 150,4	63 **Eu** 152,0	64 **Gd** 157,2	65 **Tb** 158,9	66 **Dy** 162,5	67 **Ho** 164,9	68 **Er** 167,3	69 **Tm** 168,9	70 **Yb** 173,0	71 **Lu** 175,0
Actinide	89 **Ac** 227,0	90 **Th** 232,0	91 **Pa** 231,0	92 **U** 238,0	93 **Np** 237,0	94 **Pu** 239,1	95 **Am** 243,1	96 **Cm** 247,1	97 **Bk** 247,1	98 **Cf** 252,1	99 **Es** 252,1	100 **Fm** 257,1	101 **Md** 256,1	102 **No** 259,1	103 **Lr** 260,1

blocul *f*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tiparul executat la :
TIPOGRAFIA "ARC" SRL
Bd. Preciziei 9-11, sector 6, Bucuresti
Tel : 211.86.17.
Tel/Fax : 615.15.27.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ediția de față reprezintă o revizuire majoră a Manualului de chimie fizică cu cel mai mare succes de librărie din lume. Materialul a fost adus într-o formă cât mai accesibilă, iar bogatul material ilustrativ a fost complet refăcut fiind fără precedent în modul de vizualizare și transpunere grafică a subiectului.

Astfel, printre reorganizările majore se numără și deducerea teoriei cinetice a gazelor, în capitolul 1, precum și concentrarea întregului material privind proprietățile suprafețelor într-un singur capitol. Cu totul nou în această ediție este introducerea în fiecare capitol a fragmentelor intitulate *Justificări* și *Interpretări moleculare*. *Justificările* conțin, de fapt, demonstrațiile formulelor utilizate în text, evitând astfel estomparea firului logic al raționamentelor prin detalii de calcul. *Interpretările moleculare* aduc încă din primele capitole concepte de structură și statistică pentru explicarea proprietăților în cadrul termodinamicii fenomenologice clasice.

În rezolvarea exemplelor de calcul s-a introdus un paragraf separat, intitulat *Metodă*, care ajută cititorul în organizarea ideilor principale. Fiecare capitol are acum câte o nouă introducere, prin care se face o prezentare generală a conținutului său. Problemele propuse la sfârșitul fiecărui capitol s-au reunit cu rezolvările din *Manualul soluțiilor* și vor apare într-un volum separat de *Exerciții și probleme rezolvate de chimie fizică* de P.W.Atkins și C.A.Trapp.

Nu există un alt manual de chimie fizică atât de modern în conținut, de atrăgător prin forma de prezentare și atât de accesibil și de eficient în modul de utilizare.

P.W. Atkins este profesor universitar de chimie fizică și membru al Colegiului Lincoln din Oxford. El este autor al multor manuale de prestigiu ca *Elemente de chimie fizică*, *Chimie anorganică* (în colaborare cu D.F.Shriver și C.H.Langford), *Chimie generală* (cu I.Bucan) și *Mecanică cuantică moleculară*.

Coperta din față reprezintă o imagine obținută pe calculator, intitulată "Simetrie fracturată" și este reprodusă cu permisiunea autorilor Michael Field și Martin Golubitsky din lucrarea "*Symmetry in chaos*", publicată la Oxford University Press, 1992.

Oxford University Press

Editura Tehnică
ISBN 973-31-0780-8

LEI 33000